



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLÍN
FACULTAD DE MINAS

**SÍNTESIS DE PIGMENTOS CERÁMICOS A PARTIR DE CROMITAS DE
ESTRUCTURA TIPO ESPINELA POR EL MÉTODO NO CONVENCIONAL DE
PIRÓLISIS DE AEROSOL CON LLAMA CON ALIMENTACIÓN LÍQUIDA**

Natalia Betancur Granados

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2014

**SÍNTESIS DE PIGMENTOS CERÁMICOS A PARTIR DE CROMITAS DE
ESTRUCTURA TIPO ESPINELA POR EL MÉTODO NO CONVENCIONAL DE
PIRÓLISIS DE AEROSOL CON LLAMA CON ALIMENTACIÓN LÍQUIDA**

Natalia Betancur Granados

Tesis de investigación presentada como requisito para optar por el título de:

Magister en Ingeniería: Materiales y Procesos

Director:

Oscar Jaime Restrepo Baena

IMM, MSc. Ph.D.



Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Departamento de Materiales y Minerales

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

Medellín, Colombia

2014

Dedicatoria

A mi familia, mis amigos y a Daniel, quienes con su apoyo y compañía han contribuido a mi crecimiento personal y académico.

Somos como enanos sentados sobre los hombros de gigantes para ver más cosas que ellos y ver más lejos, no porque nuestra visión sea más aguda o nuestra estatura mayor, sino porque podemos elevarnos más alto gracias a su estatura de gigantes.

Bernardo de Chartres

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi director y profesor Oscar Jaime Restrepo Baena, por su apoyo incondicional durante todos estos años y por la confianza depositada en mí para la realización de este proyecto.

Agradezco a mi familia, la paciencia y comprensión que me han tenido siempre. Y por su apoyo en cada idea en la que me encamino.

A mis amigos y compañeros de grupo, Daniel, Yhan Paul, Paola, Mónica, Juan Camilo, Juan David, Andrés, Edgar Andrés, Juan Fernando y el profesor Jorge Iván. Y especialmente a Ximena y Ary sin quienes la culminación de este proyecto no hubiera sido posible.

Agradezco al profesor Richard Laine y al estudiante de doctorado Eongyu Yi de la Universidad de Michigan, USA, por el trabajo y apoyo recibido durante y después de la realización de la pasantía. Con especial cariño agradezco a Rachail Laine y Maya Laine, por acogerme gratamente durante ese tiempo.

Al profesor Germán Sierra por facilitarme un espacio de trabajo, a Marta y Adrián del Laboratorio de Caracterización de Materiales por su labor y colaboración durante el proceso de caracterización.

Al profesor Henry Colorado, Alejandro Toro, y el laboratorio de soldadura, por facilitarme herramientas y equipos para el desarrollo de esta investigación.

A Colciencias por su apoyo con la beca Jóvenes investigadores y al programa Enlazamundos por la financiación de la pasantía de investigación.

Finalmente agradezco a todas aquellas personas que de una u otra forma me apoyaron en la realización de esta tesis.

A todos ustedes ¡Muchas Gracias!

RESUMEN

La síntesis de pigmentos cerámicos se realiza tradicionalmente por la ruta de reacción en estado sólido, el cual es un proceso que involucra alto consumo energético, tiempos de reacción prolongados y adición de agentes fundentes potencialmente perjudiciales para el medio ambiente. Mediante el uso de métodos no convencionales es posible mejorar el proceso de obtención de pigmentos cerámicos, permitiendo obtener un producto de igual calidad, así como disminuir los impactos ambientales y obtener productos con mayor calidad.

En este estudio se implementó el método de síntesis, pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida (LF-FSP), obteniendo los sistemas basados en cromo y en aluminio, $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Zn}$) y $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, respectivamente, con el fin de evaluar el desarrollo del color y la distribución de tamaño de las partículas de los pigmentos cerámicos de estructuras complejas obtenidos, buscando características morfológicas y ópticas adecuadas.

Este texto se inicia con una introducción al problema de investigación planteado, seguido del estado del arte que abarca los conceptos y fundamentos básicos correspondientes a los pigmentos cerámicos y su síntesis. Posteriormente se muestra la metodología utilizada durante la investigación, seguida de los resultados y el análisis de los mismos. Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas a partir del desarrollo experimental.

Entre los resultados obtenidos, se logró desarrollar un equipo de Pirólisis de aerosol con llama que permite realizar materiales cerámicos con estequiometrias controladas en cortos tiempos de pirólisis. Los materiales obtenidos presentaron morfologías esféricas y tamaños de partícula del orden de micrómetros hasta nanómetros, que abren campos de aplicación en el uso de nanopigmentos. Los materiales elaborados presentan estructuras cristalinas sin necesidad de tiempos prolongados de calcinación para obtener pigmentos de coloración estables.

Palabras clave: Nanopigmentos, síntesis, Pirólisis de aerosol con llama, Métodos no convencionales, pigmentos cerámicos.

ABSTRACT

Traditional ceramic pigments synthesis is performed through solid state reaction route, which involve high energy consumption, long times of reaction and adding of agents which are unfriendly environmentally. Using non-conventional methods is possible improve the process to obtain ceramic pigments, allowing reduce environmental impacts and get products with a quality improved.

In this thesis project was implemented the Liquid Feed Flame Spray Pyrolysis method (LF-FSP), obtaining the $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Zn}$) and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (x between 0 and 1) systems, in order to evaluate the color develop and particle size distribution of ceramic pigments with complex structures, searching adequate morphology and optical features.

This text start with the introduction about the research problem proposed, it follow to state of the art where are enunciated the basic concepts and fundamentals belonging to synthesis and ceramic pigments. Later, it is shown the methodology used during the research, follow to the results and the analysis. Finally are presented the conclusions obtained during the experimental procedure.

Among the results it was possible developed a LF-FSP equipment to get ceramic materials with controlled stoichiometries in short pyrolysis times. The materials presented spherical morphologies and particle sizes from micrometers to nanometers range, which could open fields to nanopigments application. The materials obtained present crystal structures without long calcination times to get stable colors.

Key words: Nano pigments, synthesis, Liquid Feed Flame Spray Pyrolysis, Non-conventional methods, Ceramic pigments.

Tabla de contenido

AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT	iv
INTRODUCCIÓN.....	xi
1. ESTADO DEL ARTE	1
1.1. El color	1
1.2. Colorimetría	2
1.3. Pigmentos cerámicos.....	4
1.4. Estructuras pigmentantes.....	5
1.5. Síntesis de pigmentos cerámicos	6
1.5.1. Método tradicional cerámico	6
1.5.2. Métodos no convencionales	7
1.5.3. Tecnologías de aerosol	8
1.5.3.1. Síntesis de aerosol con llama con alimentación líquida (LF-FSP)	11
1.5.3.2. Etapas de síntesis por LF-FSP.....	12
1.5.3.3. Gases combustibles y tipos de llama	12
1.5.3.4. Precursores	14
1.5.3.4.1. Precursores de sales metálicas	14
1.5.3.4.2. Precursores de compuestos metalorgánicos	14
1.6. Estructura basadas en cromo.....	15
1.6.1. Estructura tipo espinela CoCr_2O_4	15
1.6.2. Estructura tipo espinela ZnCr_2O_4	15
1.7. Estructuras basadas en aluminio	16
1.7.1. Estructura tipo espinela ZnAl_2O_4	16
1.7.2. Estructura tipo espinela CoAl_2O_4	16
1.7.3. Estructura tipo espinela $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo General.....	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
3.1. Metodología experimental.....	20

3.2.	Reactivos de partida	23
3.3.	Síntesis de pigmentos cerámicos tipo espinela.....	24
3.3.1.	Síntesis por Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida	24
3.3.1.2.	Síntesis de las espinelas $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ (M=Co, Zn)	28
3.3.1.3.	Sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (x=0.0 ,0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)	30
3.3.2.	Síntesis por método cerámico	31
3.4.	Técnicas de caracterización	33
3.4.1.	Difracción de rayos X.....	33
3.4.2.	FT-IR.....	34
3.4.3.	Microscopia electrónica	34
3.4.4.	BET	35
3.4.5.	UV-Vis y Colorimetría	35
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
4.1.	Evaluación del método de pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida 36	
4.1.1.	Evaluación de los montajes experimentales	37
4.1.1.1.	Síntesis de ZnCr_2O_4 utilizando el montaje experimental 1	39
4.1.1.2.	Síntesis de CoCr_2O_4 utilizando el montaje experimental 2	43
4.2.	Estructura espinela CoCr_2O_4	48
4.2.1.	Estructura cristalina (DRX).....	49
4.2.2.	Estudio microscópico	49
4.2.3.	Estudio espectroscópico (UV-Vis)	51
4.2.4.	Colorimetría	54
4.2.5.	Influencia de las variables del proceso sobre el tamaño de partícula y la reflectancia	56
4.3.	Estructura espinela $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$	69
4.3.1.	Síntesis de precursores metalorgánicos.....	69
4.3.2.	Estructura cristalina (DRX).....	73
4.3.3.	Estudio microestructural y tamaño de partícula (SEM, TEM, BET).....	76
4.3.4.	Estudio espectroscópico (FTIR, UV-vis)	79
4.3.5.	Colorimetría	83
4.3.6.	Aplicación de los pigmentos cerámicos	86
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	89

5.1. Conclusiones generales	89
5.2. Conclusiones particulares	90
5.3. Recomendaciones.....	92
PRODUCTOS ACADÉMICOS	93
BIBLIOGRAFÍA.....	95

Lista de figuras

Figura 1. Simplificación del círculo del color de Newton. Tomada de [13].....	2
Figura 2. Vista superior del espacio del color CIELAB. Tomada de [16].....	3
Figura 3. Celda unidad de la estructura Espinela normal. Tomada de [20].....	5
Figura 4. Esquema de la reacción en estado sólido. Elaboración propia.	7
Figura 5. Partículas de Al_2O_3 formadas por reacción en llama. Tomada de [35].....	9
Figura 6. Mecanismo de formación de partículas mediante Pirólisis de aerosol con llama. Tomada de [32].....	10
Figura 7. Micrografías SEM de pigmentos cerámicos elaborados mediante a. Spray drying b. Spray pirólisis. Tomada de [39], [40].	11
Figura 8. Tipos de llama de oxiacetileno; a. Llama reductora, b. Llama neutra, c. Llama oxidante. Adaptada de [47].	13
Figura 9. Metodología experimental.	22
Figura 10. Etapas del proceso de síntesis mediante LF-FSP. Elaboración propia.	24
Figura 11. Montaje 1 para aplicación de LF-FSP. Elaboración propia.	26
Figura 12. Montaje 2 para aplicación de LF-FSP. Elaboración propia.	27
Figura 13. Montaje 3 para aplicación de LF-FSP. Elaboración propia.	28
Figura 14. Etapas de síntesis por el método tradicional.	32
Figura 15. Fotografía del montaje experimental 1.	36
Figura 16. Fotografía del montaje experimental 2.	37
Figura 17. DXR del compuesto $ZnCr_2O_4$ sintetizado mediante LF-FSP con el montaje 1.	39
Figura 18. DXR del compuesto $ZnCr_2O_4$ sintetizado mediante el método.	40
Figura 19. Micrografía SEM del pigmento $ZnCr_2O_4$ por el método LF-FSP usando el montaje 1.	41
Figura 20. Micrografía SEM del pigmento $ZnCr_2O_4$ por el método tradicional cerámico.	41
Figura 21. Comparación del espectro de reflectancia difusa para el compuesto $ZnCr_2O_4$ realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico.	42
Figura 22. Fotografía de los pigmentos $ZnCr_2O_4$; sintetizados mediante a) LF-FSP; b) Método tradicional.	43
Figura 23. DXR del compuesto $CoCr_2O_4$ sintetizado mediante el método LF-FSP.....	44
Figura 24. DXR del compuesto $CoCr_2O_4$ sintetizado mediante el método tradicional.....	45
Figura 25. Micrografía SEM del pigmento $CoCr_2O_4$ por el método LF-FSP usando el montaje 2.	46

Figura 26. Micrografía SEM del pigmento CoCr_2O_4 por el método tradicional cerámico....	46
Figura 27. Comparación del espectro de reflectancia difusa para el compuesto CoCr_2O_4 realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico.....	47
Figura 28. Fotografía de los pigmentos CoCr_2O_4 sintetizados mediante a) LF-FSP; b) Método tradicional.	48
Figura 29. DRX de los compuestos CoCr_2O_4 sintetizados mediante LF-FSP.	49
Figura 30. Micrografía SEM del pigmento CoCr_2O_4 preparado mediante LF-FSP.....	50
Figura 31. Micrografía SEM del pigmento CoCr_2O_4 luego de calcinado.....	51
Figura 32. Espectro de reflectancia difusa de las espinelas CoCr_2O_4 sin calcinar.	52
Figura 33. Espectro de reflectancia difusa de CoCr_2O_4 de las muestras calcinadas a 540°C	53
Figura 34. Comparación de las gráficas de reflectancia para cada muestra de CoCr_2O_4 bajo las mismas condiciones de síntesis.....	54
Figura 35. Pigmentos CoCr_2O_4 obtenidos mediante LF-FSP variando las condiciones de síntesis.	54
Figura 36. Pigmentos cerámicos CoCr_2O_4 obtenidos mediante LF-FSP y calcinados a 540°C	55
Figura 37. Variación de las coordenadas colorimétricas para el compuesto CoCr_2O_4 , realizado bajo diferentes condiciones de síntesis.....	56
Figura 38. Gráfica de efectos principales para ΔE	58
Figura 39. Gráfica de interacción para ΔE	59
Figura 40. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.	60
Figura 41. Gráfica de residuos para ΔE	60
Figura 42. Gráfica de efectos principales para la luminosidad L^*	61
Figura 43. Gráficas de interacción para L^*	62
Figura 44. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la luminosidad L^*	62
Figura 45. Gráfica de residuos para L^*	63
Figura 46. Gráficas de efectos principales para la coordenada a^*	64
Figura 47. Gráficas de interacción para a^*	65
Figura 48. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para a^*	65
Figura 49. Gráfica de residuos para a^*	66
Figura 50. Gráfica de efectos principales para b^*	66
Figura 51. Gráficas de interacción para b^*	67
Figura 52. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para b^*	68
Figura 53. Gráfica de residuos para b^*	68
Figura 54. Síntesis, lavado y secado del precursor Propionato de cobalto.	70
Figura 55. TGA del precursor alumatrane.....	71
Figura 56. TGA del precursor propionato de cobalto.....	72
Figura 57. TGA del precursor isobutirato de zinc.....	72
Figura 58. DRX del aluminato de zinc sin correcciones estequiométricas.....	73
Figura 59. DRX de las muestras con la corrección del estándar de silicio.	74
Figura 60. Desplazamiento del pico principal con el aumento de la concentración de cobalto.....	75

Figura 61. Micrografía TEM para la estructura $Zn_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$ (a. Micrografía a una magnificación de 10000X; b. Micrografía a una magnificación de 15000X).	77
Figura 62. Micrografía TEM para la estructura $Zn_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$ (a. Micrografía a una magnificación de 100000X; b. Micrografía a una magnificación de 400000X).....	77
Figura 63. Micrografía SEM para la estructura para las estructuras a. $CoAl_2O_4$, b. $Zn_{0.2}Co_{0.8}Al_2O_4$, c. $Zn_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$ d. $ZnAl_2O_4$	78
Figura 64. Espectro FT-IR para el sistema $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$	79
Figura 65. Deconvolución del FT-IR del sistema $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ sin calcinación.....	80
Figura 66. FT-IR para todas las muestras del sistema $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ calcinadas.....	81
Figura 67. Comparación de graficas FT-IR para el sistema $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ preparadas y calcinadas.	82
Figura 68. Pigmentos cerámicos $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ obtenidos mediante LF-FSP y el método tradicional.	83
Figura 69. Pigmentos cerámicos $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ obtenidos mediante LF-FSP y calcinado a 1200°C por 6 horas.	84
Figura 70. Efecto del aumento de la concentración de cobalto sobre las coordenadas L^* , a^* y b^*	85
Figura 71. Proceso de calcinación del pigmento cerámico $CoAl_2O_4$	86
Figura 72. Piezas esmaltadas con el pigmento $CoCr_2O_4$ sintetizado mediante LF-FSP variando las condiciones de síntesis.	87
Figura 73. Piezas esmaltadas con $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ sintetizado mediante LF-FSP variando la concentración de zinc y cobalto.	87

Lista de tablas

Tabla 1. Rangos de tolerancia para Delta E	3
Tabla 2. Factores que influyen sobre las características finales del producto durante el proceso de LF-FSP.	25
Tabla 3. Cálculos estequiométricos para la síntesis de las espinelas CoCr_2O_4 y ZnCr_2O_4 mediante LF-FSP.	28
Tabla 4. Factores del diseño experimental.	29
Tabla 5. Matriz de experimentos.....	30
Tabla 6. Cálculos estequiométricos para la síntesis del sistema cerámico $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ mediante LF-FSP.	31
Tabla 7. Cálculos estequiométricos para la síntesis mediante el método cerámico.	33
Tabla 8. Comparación de las características de los montajes 1 y 2.	38
Tabla 9. Coordenadas colorimétricas del pigmento ZnCr_2O_4 realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico.....	43
Tabla 10. Coordenadas colorimétricas del pigmento CoCr_2O_4 realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico.....	48
Tabla 11. Coordenadas colorimétricas del compuesto CoCr_2O_4 antes y después del proceso de calcinación.	55
Tabla 12. Tabla de resultados para las corridas experimentales del diseño.....	57
Tabla 13. Resultados del Análisis de varianza ANOVA.	57
Tabla 14. Condiciones de preparación de los precursores metalorgánicos.	70
Tabla 15. Rendimiento cerámico de los compuestos metalorgánicos.....	71
Tabla 16. Parámetros de red del sistema $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$	75
Tabla 17. Análisis BET de tamaños de partícula.....	76
Tabla 18. Coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$	83
Tabla 19. Tratamiento térmico del pigmento CoAl_2O_4	86

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de interacción de la luz sobre los objetos permite que los seres humanos y otros seres vivos como pájaros, peces e insectos, perciban la presencia de colores sobre ellos. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado desde el siglo XVII por científicos como Isaac Newton (1704) en su tesis sobre la percepción científica de los colores y Thomas Young y Von Helmholtz con sus teorías sobre visión del color. No obstante, los colores han sido objeto de interés desde muchos ámbitos, como el arte y la filosofía, dado que se encuentran presentes en todas las actividades humanas [1], [2].

La aplicación de pigmentos sobre materiales cerámicos es una práctica empleada hace más de 4000 años, donde se usaron sustancias inorgánicas para la coloración de vajillas, pinturas sobre cuevas e incluso sobre cuerpos humanos [3]. Con el desarrollo de la industria química en el siglo XIX y la diversificación de la industria de reactivos, hubo un mayor desarrollo en la producción de colores, ya que muchos de estos resultaron ser subproductos de procesos químicos dirigidos a mercados de mayor interés en la época. Así, los azules de cardenillo o de cobre fueron subproducto de la industria de la plata, los colores Marte (óxidos de hierro) resultaron de la fabricación de blanqueadores textiles de ácido sulfúrico y el amarillo de patente resultó como una ramificación de la industria de refrescos de soda, entre otros ejemplos [1].

La búsqueda de colores artificiales provocó importantes avances en la síntesis química del siglo XIX. Tradicionalmente, la síntesis de pigmentos cerámicos se ha realizado por reacciones en estado sólido, sin embargo, desde la década de los ochenta, se ha implementado la utilización de métodos no convencionales de síntesis, con buenos resultados encaminados a mejorar las características y propiedades exhibidas por los pigmentos tradicionales, permitiendo realizar mejoras en una industria que tiene como retos el desarrollo de nuevas tonalidades, nuevas estructuras pigmentantes con excelentes características ópticas y procesos de producción más rentables y amigables ambientalmente [1], [3]–[5].

La aplicación a gran escala de métodos químicos no convencionales como Pechini, sol gel, hidrotermal, coprecipitación y autocombustión, presenta limitaciones por la complejidad de los montajes, sin embargo, los métodos de aerosol son procesos que permiten el escalamiento de los equipos para realizar productos cerámicos a una escala mayor [6], [7] [8], [9].

Con el propósito de contribuir al desarrollo e implementación de nuevos métodos para la elaboración de materiales particulados como los pigmentos cerámicos, en este trabajo de investigación se implementó el método de Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida, el cual es un método novedoso de aerosol para la síntesis continua de materiales cerámicos [10]–[12].

El método de Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida ha sido utilizado durante los últimos 20 años para la síntesis de catalizadores, por lo cual es una motivación ampliar el campo de aplicación de este método, llevándolo a la síntesis de pigmentos cerámicos y creando alternativas que puedan ser utilizadas a nivel industrial.

En el desarrollo de este estudio se obtuvieron los pigmentos cerámicos de estructura espinela ZnCr_2O_4 , CoCr_2O_4 y el sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ (x entre 0 y 1), mediante Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida (LF-FSP, por sus siglas en inglés).

Durante el proceso de síntesis se evaluó el efecto de variables del proceso como carga cerámica de la solución precursora y presión de salida del gas de dispersión sobre las características ópticas de los compuestos, considerando el valor del ΔE o sensación del color como variable respuesta.

Los productos obtenidos se sometieron a diferentes pruebas de caracterización con el fin de evaluar la formación de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX); estudiar la microestructura y el tamaño de partícula de los pigmentos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y análisis de absorción de nitrógeno por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y realizar un estudio espectroscópico mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF), espectrofotometría UV-visible y colorimetría CIEL*a*b*.

Los resultados obtenidos a partir del análisis de la caracterización de los pigmentos llevaron a identificar la influencia de las variables del proceso sobre las características del producto de síntesis, siendo la presión de salida del gas de dispersión el de mayor influencia. Los análisis de morfología revelaron que los pigmentos obtenidos poseen formas esféricas, con la presencia de aglomerados y tamaños de partícula en un rango amplio inferior a las 50 μm , con partículas observables del orden de nanómetros, mientras que el análisis de la estructura cristalina muestra la formación de las fases deseadas sin necesidad de aplicar procesos de calcinación, sin embargo, con el fin de aumentar la cristalinidad de los mismos se usaron tiempos de calcinación cortos a baja temperatura. De acuerdo a

estos resultados se observó que el método de síntesis implementado ofrece un buen control sobre los productos de síntesis.

La importancia de esta investigación radica en la implementación de un método de síntesis alternativo con gran potencial para escalar a nivel industrial para obtener partículas esféricas de tamaños nanométricos, al cual se le estudiaron la influencia de algunas de sus variables sobre el producto terminado, ampliando así las posibilidades de síntesis de pigmentos cerámicos a nivel regional y permitiendo además dar valor agregado a los productos de síntesis al cumplir con características de alta calidad. Finalmente, con la formación de partículas de tamaño nanométrico se abren nuevos campos para aplicaciones especializadas y procesos de manufactura que requieren materias primas de mayor calidad como la tecnología inkjet.

1. ESTADO DEL ARTE

Es esta sección se presenta la fundamentación necesaria para el desarrollo de la investigación planteada. Durante el desarrollo del texto se muestra una revisión de los conceptos involucrados en la elaboración de pigmentos cerámicos, abarcando temas como el color y sus metodologías de medición, la definición de pigmentos cerámicos, el desarrollo de materiales pigmentantes. Luego se abarca temas como las metodologías de síntesis y los nuevos requerimientos para la elaboración de pigmentos cerámicos, enunciando los trabajos de mayor relevancia en la síntesis de materiales por métodos de aerosol, considerando principalmente la aplicación del método de Pirólisis de aerosol con llama.

1.1. El color

El color puede definirse como la percepción visual de un objeto debido a las diferencias entre las longitudes de onda, apreciados por los ojos e interpretados por el cerebro [13].

El color hace referencia a tres aspectos:

- A la propiedad de un objeto.
- A las características de la luz.
- A los tipos de sensaciones (interpretación del cerebro).

Las observaciones acerca del color han llamado la atención de grandes filósofos y científicos. El filósofo griego Aristóteles, 348-322 A.C, planteó sus primeras observaciones acerca del color, notando que la luz se torna más oscura o menos intensa al interactuar con objetos y que por lo tanto el color era una mezcla de blanco y negro. Sin embargo, el estudio del color como ciencia tiene sus inicios cerca del año 1666 cuando Isaac Newton refractó la luz utilizando un prisma, dando lugar al espectro del color. De esta manera Newton definió que el espectro contenía siete colores: rojo, naranja, amarillo, verde, azul, índigo y violeta, en analogía con las siete notas de la escala musical, sin embargo, en sus textos aclaraba que existían más colores. En la Figura 1 se observa el espectro de colores de Newton, en forma de círculo con un punto blanco en el centro.

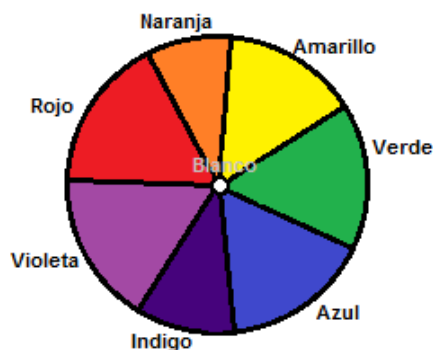


Figura 1. Simplificación del círculo del color de Newton. Tomada de [13].

Existen tres atributos fundamentales para describir un color específico. El primero es el tono, color cromático o longitud de onda predominante. El segundo atributo está dado por la saturación, intensidad o pureza, los cuales indican la presencia de blanco o negro en el color, el tercero es la brillantez o luminancia [13].

1.2. Colorimetría

La colorimetría tiene como fin caracterizar de forma numérica el color de un objeto, ya sea que se encuentre aislado o formando parte de una escena. Esta medida del color depende de la fuente de iluminación y de la interacción de la luz con el objeto y su entorno, por tanto para que dos medidas de un color sean iguales deben realizarse bajo las mismas condiciones de observación [14].

La colorimetría tradicional, llamada colorimetría triestímulo, caracteriza el color mediante las componentes de un vector en un espacio vectorial, llamado espacio de representación del color, determinado por tres colores primarios y un blanco de referencia. Los espacios para la medida del color son varios. En el año de 1931, la Comisión Internacional E'claridge (CIE) propuso los espacios RGB y XYZ; donde RGB es un espacio de colores primarios y XYZ se obtiene de realizar una transformación lineal de RGB bajo ciertas condiciones. En 1976 la CIE propuso los espacios uniformes CIELAB y CIELUV (Espacios Euclídeos), que permiten el cálculo de diferencias de color entre dos puntos representados en el espacio, debido a que en los espacios RGB y XYZ no era posible al no ser uniformes [14], [15]. En la Figura 2 se observa una representación del espació CIELAB desde una vista superior [16].

En el espacio CIELAB, las coordenadas (L^* , a^* , b^*) son función de los valores triestímulo del blanco de referencia, donde L^* representa la luminosidad y (a^* , b^*) el

vector que representa el color en el plano, siendo a^* la coordenada de rojo (coordenada positiva)-verde (coordenada negativa) y b^* la coordenada de amarillo (coordenada positiva) y azul (coordenada negativa).

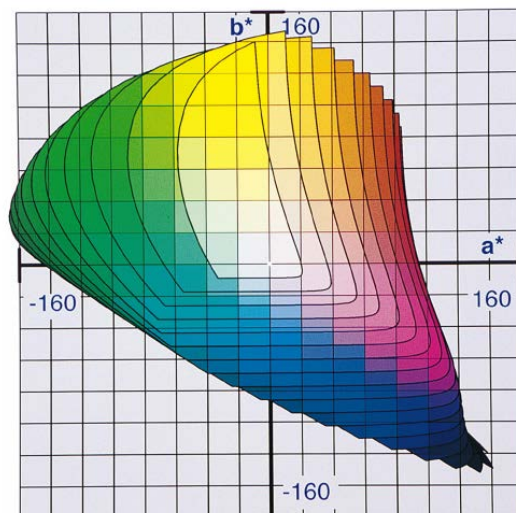


Figura 2. Vista superior del espacio del color CIELAB. Tomada de [16].

Mediante el uso de las coordenadas colorimétricas se puede obtener un valor denominado ΔE o error delta, donde la letra E proviene del termino alemán Empfindung o Sensación, por lo que su traducción literal es la “diferencia de sensación”. Según la norma ISO 12647-2 los rangos de tolerancia para ΔE se determinan con los valores presentados en la Tabla 1, por lo tanto, para valores inferiores a 3, se hablan de JND o “Just Noticeable Difference”, lo que significa una diferencia levemente perceptible. Estos rangos de tolerancia pueden variar dependiendo de la aplicación y la industria que determine las diferencias en el color.

Tabla 1. Rangos de tolerancia para Delta E

ΔE	Calidad
1	Excelente
1-2	Buena
2-4	Normal
4-5	Suficiente
>5	Mala

1.3. Pigmentos cerámicos

Los pigmentos cerámicos son sustancias inorgánicas que al ser mezcladas con matrices vítreas y pastas porcelánicas en proporciones entre el 1% y el 5%, dan lugar a una coloración uniforme. Los pigmentos cerámicos deben cumplir con ciertas características debido a los procesos a los cuales se somete un material cerámico. Algunas de estas características son:

- Estabilidad térmica
- Estabilidad química
- Estabilidad en el tiempo
- Resistencia a la exposición a la luz
- Resistencia a álcalis y ácidos
- Insoluble en la matriz vítrea
- Baja toxicidad.
- Reproducibilidad
- Tamaño de partícula entre 1-10 μm
- Pureza del color

El color en los pigmentos depende de diferentes factores físicos y químicos. En los pigmentos inorgánicos, los factores químicos más importantes son el tipo de ion que forma el compuesto, generalmente cationes metálicos de elementos de transición, el tipo de anión que acompaña el ion metálico, el estado de valencia de los elementos formadores y el grado de hidratación del compuesto. Y en los pigmentos orgánicos, los grupos funcionales asociados a la estructura, el tipo de enlaces y la cantidad de ellos [17].

Los pigmentos cerámicos adquieren diferentes características de acuerdo al mecanismo de formación de la estructura cristalina, el cual depende fuertemente de la ruta de síntesis utilizada. Según este mecanismo, se realiza una clasificación en cuatro grupos [18].

- **Pigmentos estructurales:** En estos pigmentos el agente cromóforo se encuentra en la propia estructura, que es estable frente a los vidriados.
- **Disoluciones sólidas de un cromóforo en una red huésped:** El ion se incorpora en la red, sustituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina.

- **Pigmentos de oclusión encapsulados:** En este tipo de pigmentos, los cristales de la sustancia cromófora se encuentran encapsulados dentro de un cristal de la red huésped.
- **Pigmentos mordientes:** En los pigmentos mordientes el cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora.

Otras clasificaciones que pueden recibir, son según su estabilidad térmica, en pigmentos de baja temperatura utilizados para procesos de segunda o tercera cocción, y en pigmentos de alta temperatura utilizados en monococción; según la absorción del color en blancos (opacos y no opacos), negros y coloreados, o según la naturaleza de su formación en sintéticos o naturales [18].

1.4. Estructuras pigmentantes

Actualmente, debido a los avances y mayores exigencias de la industria cerámica, se requieren estructuras pigmentantes que tengan excelente estabilidad química y térmica. En este sentido, el estudio de estructuras como esfena, corindón, perovskita y espinela son temas de gran interés dado que poseen propiedades con aplicaciones en diversos sectores, con especial énfasis en las estructuras de tipo espinela que han demostrado ser adecuadas para aplicación cerámica.

Las espinelas, son una estructura mineralógica con formula general AB_2O_4 ó $A_8B_{16}O_{32}$ por celda unitaria, donde la celda unidad contiene 32 posiciones octaédricas y 64 tetraédricas, de las cuales 16 posiciones octaédricas y 8 tetraédricas están ocupadas por cationes divalentes A y trivalentes B, ofreciendo dos ambientes de coordinación para los iones metálicos [19]. En la Figura 3 se observa representación de la celda unidad de la estructura espinela.

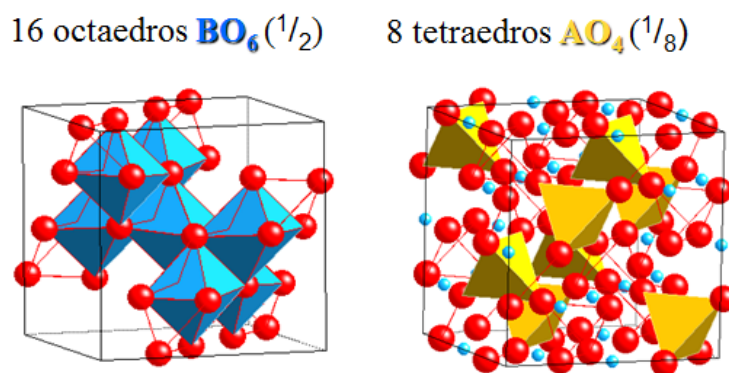


Figura 3. Celda unidad de la estructura Espinela normal. Tomada de [20].

Existen dos tipos ideales de estructura espinela, espinela normal y espinela inversa. En la espinela de estructura normal los 8 cationes A por celda unitaria, ocupan las 8 posiciones octaédricas y los cationes B se ubican en las 16 posiciones octaédricas, de modo que su fórmula queda definida por $A_8B_{16}O_{32}$. En las espinelas inversas, 8 de los 16 cationes B ocupan las 8 posiciones tetraédricas, de manera que su fórmula es $B(BA)O_4$ [21].

Los óxidos de estructura espinela no son totalmente normales o inversas, sino que poseen distribuciones intermedias entre ambas, por tanto, la naturaleza de una espinela se describe por un parámetro λ , que indica la fracción de átomos B en espacios tetraédricos. Para una espinela normal $\lambda=0$, mientras que para una espinela inversa es de $\lambda=0,5$ encontrándose valores intermedios entre el rango 0-0,5 [22].

1.5. Síntesis de pigmentos cerámicos

La síntesis de pigmentos cerámicos se realiza tradicionalmente por el método cerámico o de reacción en estado sólido. Sin embargo, el avance en la industria cerámica ha llevado al desarrollo de nuevos procesos, llamados rutas de síntesis no convencionales, que permiten obtener pigmentos con mejores características y/o con menores impactos ambientales [3].

1.5.1. Método tradicional cerámico

La síntesis por difusión en estado sólido consiste en la mezcla de las materias primas, generalmente óxidos, para su posterior calcinación y molienda. El problema principal del método en estado sólido es que los procesos de difusión atómica en la red cristalina presentan una cinética lenta, de modo que la etapa de mezclado anterior a la calcinación es un paso determinante para la reactividad del sistema [23]. Sin embargo la molienda mecánica no alcanza un tamaño menor a 2μ y por tanto la reactividad se ve afectada [24]. En la Figura 4 se observa un esquema de la reacción en estado sólido.

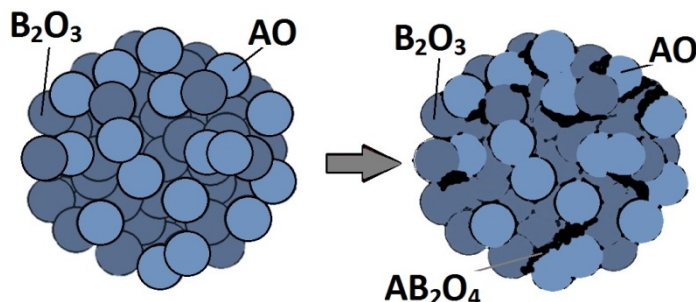


Figura 4. Esquema de la reacción en estado sólido. Elaboración propia.

Otros problemas involucrados en este proceso, son las elevadas temperaturas requeridas y los tiempos de síntesis prolongados. No obstante, tiene como ventaja frente a otros métodos su la facilidad para implementarlo a nivel industrial [4], [5], [25], [26].

1.5.2. Métodos no convencionales

El implementar métodos de síntesis no convencionales permite obtener pigmentos cerámicos con características superiores a las obtenidas por la ruta tradicional, posibilitando su uso en nuevos procesos de aplicación que exigen pigmentos con elevadas características de calidad y tamaño. Estos métodos no convencionales pueden ser clasificados según el estado en el que se encuentran las materias primas, ya sea sólida, líquida o gaseosa, o de acuerdo a como se entrega el recurso energético para dar lugar a la reacción, mecánico, químico o térmico [25], [27], [28].

Algunos métodos usados actualmente son: sol-gel, coprecipitación, auto combustión, Pechini, spray pirólisis y síntesis hidrotermal, que se basan en mezclas a nivel molecular de los compuestos de partida, hacen posible mejorar las características del producto y el proceso; sin embargo, algunos de ellos se ven limitados por la dificultad para ser escalados a producciones altas. Actualmente, las tecnologías de aerosol son un foco interesante de estudio, dado que su escalamiento ha sido posible en diferentes industrias y los productos que se obtienen mediante éstas poseen excelentes características morfológicas y estructurales, por lo cual esta investigación consiste en la aplicación de la tecnología de Pirólisis de aerosol en llama con alimentación líquida para la elaboración de pigmentos cerámicos [9], [25], [26].

1.5.3. Tecnologías de aerosol

Las tecnologías de aerosol son un grupo de métodos en los cuales una fase discreta (sólida, líquida o gaseosa) se dispersa en un medio continuo (gas), para formar gotas líquidas, que al hacer contacto con una fuente de energía, reaccionan formando partículas con morfología esférica y distribuciones de tamaño uniformes, a un costo menor que con otros métodos no convencionales. Actualmente, con la aplicación de estos métodos se realizan una gran cantidad de materiales inorgánicos de tamaño nanométrico, generando un potencial para nuevas aplicaciones con una mejor relación costo-eficiencia que los procesos industriales existentes, como lo es la producción de pigmentos y catalizadores [29]–[31].

Las métodos basados en aerosol para la producción de partículas difieren principalmente de cómo se entrega la energía térmica necesaria para generar la reacción a las especies precursoras, influyendo sobre los parámetros que intervienen en la formación de las partículas, como perfiles de temperatura, velocidades de reacción y tiempos de residencia dentro del recurso energético utilizado.

Entre éstas tecnologías se pueden encontrar métodos como spray drying, pirólisis de aerosol y métodos de aerosol con llama. Estos últimos son comercialmente importantes dado que proveen una alta razón de producción a un bajo costo relativo y pueden ser operadas como procesos en continuo, permitiendo la producción de nanopartículas en grandes cantidades [32]–[34].

La síntesis de aerosol en llama tiene sus inicios en 1977 con los estudios realizados por M. Sokolowski et al. sobre la síntesis de Al_2O_3 , con el fin de obtener partículas lo más pequeñas posibles usando un método modificado de spray a partir de soluciones líquidas, estos autores concluyeron que el diámetro de las partículas obtenidas mediante este método, depende directamente del tiempo de permanencia en la llama. En la Figura 5 se puede observar la micrografía TEM, realizada a las partículas de Al_2O_3 , como resultado de una reacción rápida en llama, en la cual se observan las partículas con morfología esférica y formación de aglomerados.

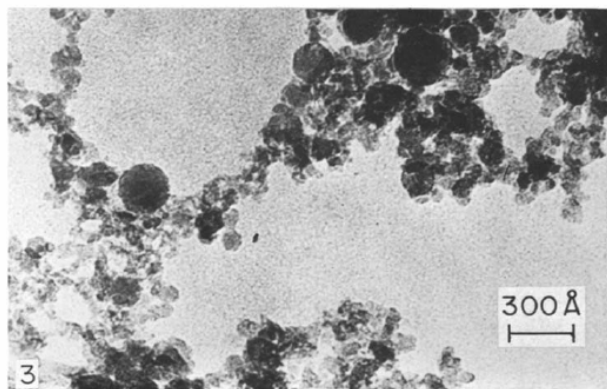


Figura 5. Partículas de Al₂O₃ formadas por reacción en llama. Tomada de [35].

Con el avance en los métodos de aerosol, investigadores del grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Michigan (Estados Unidos) liderados por el profesor Richard Laine, desarrollaron el método de Pirólisis de aerosol en llama con alimentación líquida utilizando precursores con tiempos de pirólisis cortos, para la síntesis de óxidos complejos con fines catalíticos [35]–[38].

Debido a las pequeñas diferencias aplicadas en los métodos de aerosol, donde las características del proceso de síntesis daban como resultado partículas con diferentes propiedades, se dio la clasificación de los métodos de aerosol en llama según el estado de los precursores. Esta clasificación fue presentada por los investigadores del Laboratorio de Tecnología de Partículas, (Particle Technology Laboratory) del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Procesos de la Escuela Politécnica Federal de Zurich (ETH Zurich). Si los precursores se encuentran en forma de vapor el método se llama Síntesis de Aerosol con Llama con Alimentación en Vapor (VAFS), o en forma líquida es llamado Síntesis de Aerosol con Llama con Alimentación Líquida (LAFS), donde este último método (LASF), se clasifica de acuerdo al aporte energético de la solución usada en el aerosol, de modo que, si la solución de líquidos precursores manejada en el proceso de llama contribuye en más del 50% de la energía, se llama Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida (LF-FSP) y si una solución no combustible se alimenta a la llama, entonces LAFS se llama Pirólisis de aerosol de llama asistida (FASP) [30], [32]. La Figura 6 presenta el mecanismo de formación de partículas por diferentes rutas de síntesis de aerosol [32].

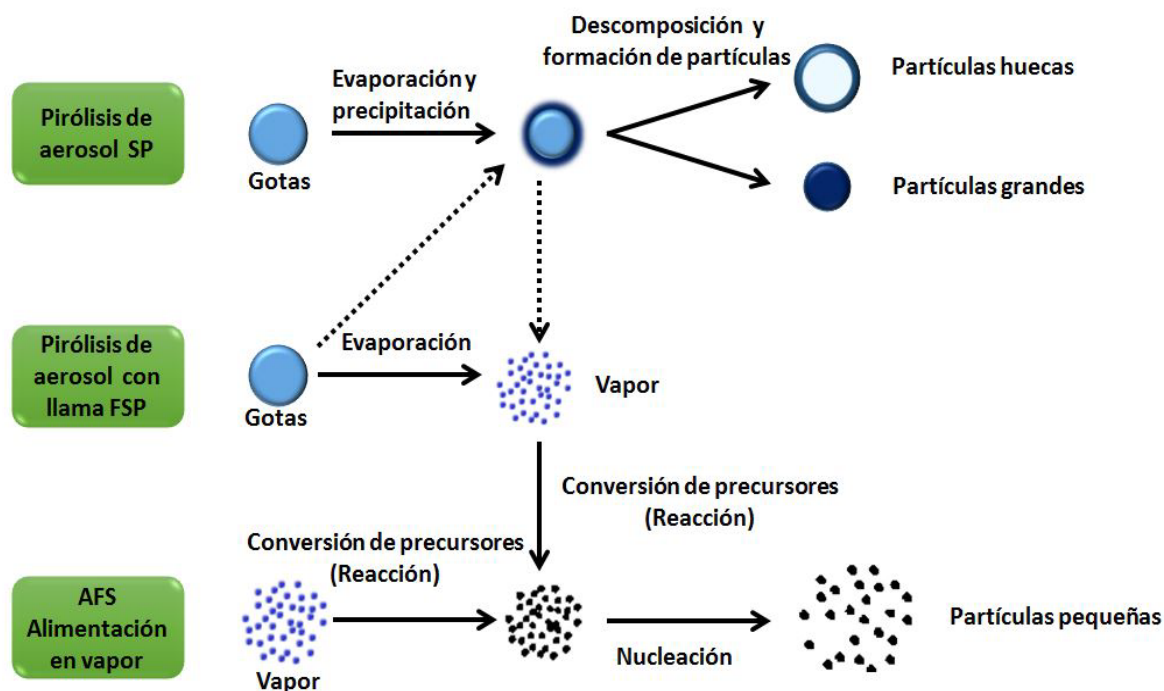


Figura 6. Mecanismo de formación de partículas mediante Pirólisis de aerosol con llama. Tomada de [32].

Para la síntesis de pigmentos cerámicos, la aplicación del método LF-FSP no ha sido implementada, por lo cual este trabajo busca apropiarse del método para el desarrollo de pigmentos. Sin embargo, se han utilizado otros métodos de aerosol como Spray Drying y Pirólisis de aerosol, por investigadores del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla y la Universitat Jaume I de Castellón, España. La Figura 7 muestra las micrografías SEM de partículas cerámicas realizadas por Spray Drying [39] y Pirólisis de aerosol [40], donde se observa una reducción considerable del tamaño de las partículas al variar el método de síntesis. Esto se debe a diferentes factores como la rapidez de formación de las partículas, el recurso energético de la reacción, el tiempo de permanencia en el recurso energético y la formación del aerosol.

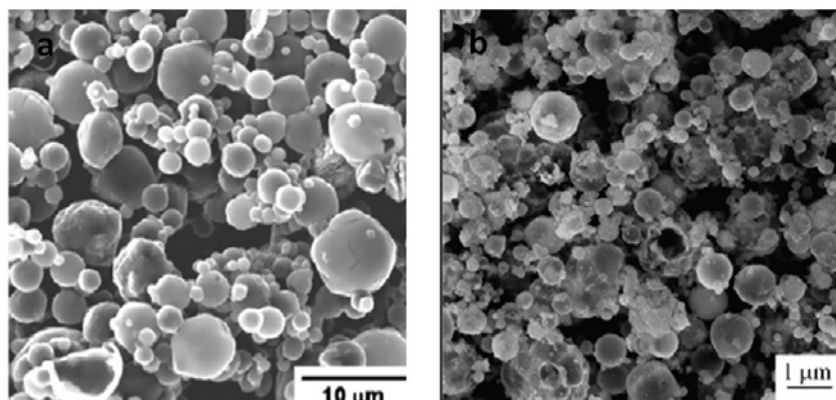


Figura 7. Micrográficas SEM de pigmentos cerámicos elaborados mediante a. Spray drying b. Spray pirólisis. Tomada de [39], [40].

1.5.3.1. Síntesis de aerosol con llama con alimentación líquida (LF-FSP)

El procedimiento experimental para síntesis de aerosol con llama con alimentación líquida consiste en atomizar una solución líquida de precursores mediante el uso de una boquilla dirigida hacia una llama externa. Una vez en la llama, la cual sirve como zona de reacción para el proceso, las gotas se evaporan e inician un proceso de reacción donde las partículas se forman por nucleación de la fase gaseosa. Las especies formadas se enfrían rápidamente al salir de la zona de reacción, dando lugar a la formación de nanopartículas [32], [41]–[43].

En general, los materiales que se sintetizan mediante este método son no porosos, con alta área superficial externa y fases puras. Sin embargo, tienen como desventajas que las nanopartículas producidas presentan aglomeraciones y que, con el uso de altas concentraciones de las materias primas, los atomizadores de la solución no pueden producir gotas debido a la alta viscosidad, lo cual dificulta producir gotas a una velocidad alta [32], [33], [44].

Las ventajas de este método se deben a una mayor eficiencia del proceso y calidad del producto, debido a la reducción en el consumo energético y la generación de subproductos, como una reducción en los impactos ambientales. Además es un excelente método para la preparación de partículas multicomponentes directamente de una solución precursora con estequiometría controlada, pues cada gota contiene los precursores en cantidades estequiométricas exactas según el producto deseado, de modo que las gotas sirven esencialmente como un microreactor discreto [29], [33], [45]. Otra ventaja del método se debe a los cortos tiempos de residencia (pocos milisegundos) y

altas temperaturas del proceso (superiores a 1500°C), lo cual permite la manufactura de las partículas en un solo paso, sin afectar la microestructura y el tamaño de las partículas, dando como resultado partículas de morfología esférica y de gran área superficial [46].

En cuanto a la evaluación de los efectos de las variables clave tales como presión del gas de dispersión, tasa de alimentación de la solución precursora, flujo de combustible y concentración de los precursores, Chang et al., 2008 concluyeron que cuando la presión de dispersión es alta se generan cadenas de agregados y el tamaño de las partículas disminuye. Además el aumento de la concentración de los precursores al igual que tasas de alimentación altas, conllevan al aumento del tamaño de las partículas [33]. La evaluación del efecto de estas variables fue realizada de manera individual, por lo cual no se percibe el efecto combinado, si lo hay, de dichas variables.

1.5.3.2. Etapas de síntesis por LF-FSP

Las etapas del proceso de síntesis mediante LF-FSP se pueden resumir en tres puntos, mostrados a continuación:

- a. Cálculo estequiométrico de los reactivos de partida y su disolución completa en un solvente.
- b. Bombeo de la solución precursora, a un flujo determinado, a través de la boquilla de alimentación hacia la llama o zona de reacción.
- c. Colección de los polvos cerámicos obtenidos tras el proceso de reacción.

Las etapas de reacción de la solución precursora en la llama durante el proceso de síntesis se pueden dividir en:

- a. Evaporación de la solución alimentada.
- b. Formación de núcleos de partículas.
- c. Coalescencia de las partículas hasta su solidificación.

1.5.3.3. Gases combustibles y tipos de llama

Para la síntesis por LF-FSP se pueden utilizar diferentes tipos de gases combustibles junto con el oxígeno para generar la llama de combustión o zona de reacción. El uso de metano como gas combustible, provee temperaturas de síntesis de alrededor de 1500°C, las cuales pueden ser efectivas para la obtención

del producto cerámico. Otro gas como el acetileno tiene un potencial de uso alto debido a las altas temperaturas alcanzadas en el proceso de combustión, alrededor de 3000°C.

El acetileno es un hidrocarburo, tal como el propano, metano etc., que se diferencia de los demás hidrocarburos debido a que en la molécula de acetileno, C_2H_2 , los átomos de carbono están unidos por enlaces triples, los cuales liberan mayor energía cuando se rompen en una reacción de combustión. Por tanto, el triple enlace es la razón por la cual la llama de oxiacetileno es más caliente que la llama producida por la quema de cualquier otro gas de hidrocarburo en presencia de oxígeno [47].

Durante el proceso de combustión pueden generarse tres tipos de llamas, las cuales se muestran en la Figura 8 [47]:

Llama neutra: La llama neutra resulta de la quema de una mezcla que contiene volúmenes con una relación aproximada de 1:1.5 de acetileno a oxígeno. En la llama de oxiacetileno se observa bien definido el núcleo de la llama (azul pálido muy brillante), el cual es llamado "cono interior".

Llama oxidante: La llama oxidante resulta de un exceso de oxígeno en la mezcla de gases, la cual tiene un cono interior más definido y triangular que la llama neutra, para la llama de oxiacetileno.

Llama reductora: La llama de acetileno, posee un exceso del gas combustible, presentando una pluma de color blanco alrededor del cono interior, para la llama de oxiacetileno.

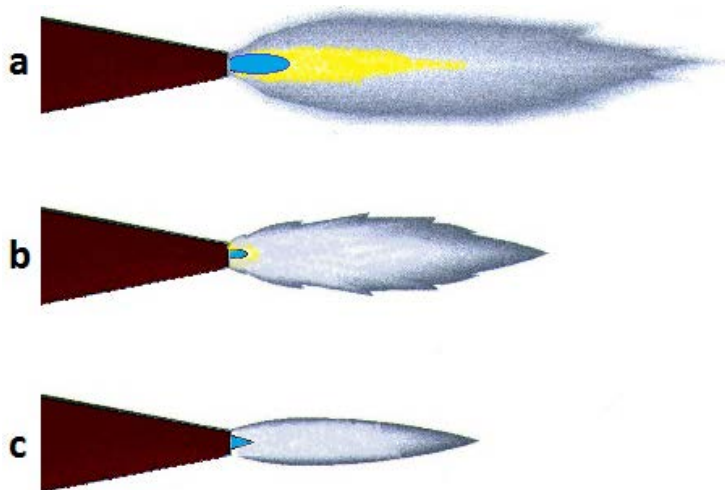


Figura 8. Tipos de llama de oxiacetileno; a. Llama reductora, b. Llama neutra, c. Llama oxidante.
Adaptada de [47].

1.5.3.4. Precursores

Para el proceso de LF-FSP se requieren precursores de iones metálicos que puedan disolverse en un medio líquido. Comúnmente se utiliza etanol, por lo tanto los reactivos se deben disolver en medios polares.

Los precursores más utilizados son sales como sulfatos, acetatos y nitratos, sin embargo, también se utilizan compuestos llamados metalorgánicos.

1.5.3.4.1. Precursores de sales metálicas

Las sales metálicas como nitratos hidratados, suelen ser usados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción. Además son solubles en medios polares.

Sin embargo, la utilización directa de precursores como nitratos en métodos de aerosol, conllevan a morfologías no deseadas debido a que las gotas se funden en lugar de vaporizarse, conduciendo a la formación de partículas grandes, al igual que un proceso de secado por spray. Esto daría lugar a partículas homogéneas grandes. Sin embargo, pueden realizarse reacciones para convertirlos en compuestos metalorgánicos que son altamente exotérmicas [10], [48].

1.5.3.4.2. Precursores de compuestos metalorgánicos

Los precursores metalorgánicos son compuestos formados por un metal y cadenas carbonadas, donde los iones metálicos se enlazan a radicales orgánicos, a diferencia de los compuestos organometálicos que se encuentran directamente ligados a un átomo de carbono formando un enlace covalente.

Los compuestos metalorgánicos permiten una adecuada volatilización de los ligantes de descomposición, por lo tanto no generan contaminación con agentes orgánicos, evitando una calcinación posterior al proceso de síntesis. Además de esto, son estables en solución y poseen tiempos cortos de pirólisis [49], [50].

1.6. Estructura basadas en cromo

El cromo 3+ es considerado un ion cromóforo que da una variada gama de coloraciones dependiendo de los iones que lo rodean y el arreglo de los átomos. Su nombre proviene del griego *chroma* que significa color, el cual fue dado por el químico Louis Nicolas Vauquelin ya que los compuestos que lo poseían presentaban variadas tonalidades [51].

En espinelas que contienen cromo en el sitio del catión 3+, el ion de cromo tiene una fuerte preferencia por ocupar los sitios octaédricos [52]. La distribución catiónica y los ligandos que lo rodean hacen que los compuestos formados absorban luz visible a diferentes longitudes de onda, por lo cual la percepción del color cambia. De esta forma y bajo diferentes estructuras, el cromo ofrece colores como verde de cromo Cr_2O_3 , marrón FeCr_2O_4 , azul verde CoCr_2O_4 , amarillo PbCrO_4 , café ZnCr_2O_4 entre otros [53].

1.6.1. Estructura tipo espinela CoCr_2O_4

La estructura espinela CoCr_2O_4 posee propiedades magnéticas que han sido de gran interés para diversas aplicaciones. Además ha sido empleado como pigmento debido a su alta estabilidad química y térmica. Su coloración azul verdosa, la hizo de interés en la mitad del siglo XIX siendo usado en decoraciones porcelánicas. Esta estructura ha sido sintetizada por el método tradicional cerámico y sol gel con resultados ópticos exitosos para la aplicación como pigmento cerámico [54].

1.6.2. Estructura tipo espinela ZnCr_2O_4

La estructura espinela cromita de zinc, es un material de coloración marrón con diversas aplicaciones a nivel industrial, el cual es utilizado como sensor para ambientes agresivos, sensor de humedad, catalizador y pigmento cerámico, lo cual se debe a su estabilidad química, estabilidad térmica, propiedades eléctricas y ópticas [55], [56].

1.7. Estructuras basadas en aluminio

El aluminio es un elemento metálico de valencia 3+ que se encuentra abundantemente en la corteza terrestre. Este elemento posee amplias aplicaciones debido a su versatilidad, entre las cuales se encuentra el uso como pigmento debido a las coloraciones que obtiene al formar diferentes compuestos.

Algunos pigmentos que poseen aluminio en su estructura cristalina son el corindón rosa de cromo $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$, el azul Thenard CoAl_2O_4 , la espinela rosa $(\text{Zn(Al, Cr)})_2\text{O}_4$, entre otras,

1.7.1. Estructura tipo espinela ZnAl_2O_4

La estructura espinela ZnAl_2O_4 , llamada gahnita, es un material de baja toxicidad, como se mencionó anteriormente, de alto interés industrial y académico debido a su estabilidad térmica, rápida difusión de cationes y potencial como estructura hospedera. Las características como hospedero hacen de este compuesto un material altamente codiciado, ya que puede ser utilizado en la síntesis de compuestos con menor toxicidad, conservando las características del material original [57].

Este compuesto ha sido sintetizado por medio de métodos de microondas usando extractos de plantas para evaluar la actividad catalítica para la oxidación de alcohol bencílico [58], sol gel [59] y método de precursores poliméricos Pechini [60].

1.7.2. Estructura tipo espinela CoAl_2O_4

El pigmento de estructura espinela CoAl_2O_4 , llamado azul Thenard, posee propiedades ópticas interesantes así como alta estabilidad térmica, química y fotoquímica, por lo cual es ampliamente usado como pigmento y catalizador. Debido a sus propiedades el compuesto CoAl_2O_4 ha sido sintetizado por métodos como Pechini [60], sol gel [61], [62], método hidrotermal [63] y el método tradicional cerámico [64], donde los resultados de las investigaciones han mostrado cambios en las coloraciones obtenidas como una función de la temperatura de síntesis [65], [66].

1.7.3. Estructura tipo espinela $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

El uso de iones de metales de transición bivalentes como el Zn^{2+} y el Co^{2+} en las posiciones tetraédricas de la estructura espinela, acompañadas del metal no férreo trivalente Al^{3+} en las posiciones octaédricas, en la síntesis de óxidos complejos es ampliamente utilizado para la formación de pigmentos cerámicos y catalizadores, debido a las propiedades térmicas, químicas y estructurales de los compuestos formados [67].

La determinación de las características de estos compuestos depende ampliamente de la estequiometría del compuesto, ya que la inclusión de una mayor o menor proporción de cada ion metálico en la estructura puede cambiar drásticamente sus propiedades.

En la industria cerámica, este sistema cerámico brinda coloraciones que van desde azules claros a azules intensos, dependiendo de condiciones externas del método de síntesis [68], [69].

Los pigmentos azules aportan tonalidades de importancia en la industria cerámica, donde el cobalto es la principal materia prima para su fabricación. No obstante, los compuestos de cobalto son costosos y la exposición prolongada en ambientes con altos niveles de cobalto puede ser tóxica, por lo cual el uso de estructuras tipo huésped que conserven las propiedades de los pigmentos se utilizan actualmente como una alternativa para mitigar los impactos causados por estos compuestos y disminuir los costos de producción. La estructura gahnita ZnAl_2O_4 es una espinela no tóxica y sin peligros para la salud o el ambiente que al ser dopada con cobalto forma la estructura $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, conservando su resistencia a altas temperaturas y estabilidad química y por tanto su uso en aplicaciones ópticas, catalíticas y pigmentantes. Como pigmento, ofrece la posibilidad de reducir las concentraciones de cobalto en coloraciones azules, reduciendo costos del proceso [67], [70].

La espinela $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ha sido sintetizada por método como Pechini, coprecipitación, sol gel, método hidrotermal, solvotermal asistido con microondas y el método tradicional cerámico, donde los resultados de las investigaciones han mostrado cambios en las coloraciones obtenidas como una función de la temperatura de síntesis, el tamaño de partícula, la morfología y la concentración de cobalto [57], [70]–[73].

Luiz K.C. de Souza et.al (2009) sintetizó aluminato de zinc-cobalto $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ mediante el método polimérico cambiando la composición del sistema entre 0 y 1,

el resultado fue coloraciones azules con diferentes tonalidades donde, a medida que se incrementaban las concentraciones de cobalto, se generaron tonos más oscuros [70]. Por otro lado, Moreover, M. Gaudon et al. (2009) usando el método polimérico obtuvieron coloraciones verdes o azules dependiendo de la temperatura de síntesis al igual que Xiulan Duan et al. (2011) usando en método sol gel con ácido cítrico como agente quelante [71], [73]. Además Fernández et al. (2012) mediante el método de reacción de co-precipitación produjo nanopartículas de color rosado en muestras con concentraciones de 0.2 y 0.4 de cobalto a tamaños de partícula de 10 nanómetros [67]. Estas investigaciones sugieren una fuerte influencia de las condiciones de síntesis del método sobre el material, es decir que las características de la espinela de aluminato de zinc-cobalto, como color, comportamiento magnético, actividad catalítica y propiedades ópticas dependen fuertemente de la distribución de los cationes en la estructura, el tamaño de la partícula y la temperatura de síntesis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Desarrollar pigmentos cerámicos a partir de cromitas de estructura tipo espinela, por métodos de síntesis no convencionales mediante el uso de pirolisis de aerosol con llama.

2.2. Objetivos específicos

- Establecer la influencia de las variables y parámetros involucrados en los métodos de pirolisis de aerosol con llama, sobre las características finales de los pigmentos cerámicos.
- Plantear las condiciones de trabajo que permitan obtener pigmentos con las características físicas, químicas y mineralógicas adecuadas para su aplicación cerámica mediante síntesis por pirolisis de aerosol con llama.
- Definir la relación existente entre las variables del proceso de fabricación de pigmentos cerámicos por el método de pirolisis de aerosol con llama.
- Establecer comparaciones entre los métodos de síntesis no convencionales de pirolisis de aerosol con llama y el método cerámico tradicional en función de la morfología y los tamaños de partícula, de los pigmentos obtenidos.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace referencia a la metodología experimental, los reactivos de partida utilizados para los procesos de síntesis y a los montajes experimentales realizados. Además se presentan las condiciones de síntesis bajo las cuales se realizó la formulación del diseño de experimentos requerido para la ejecución de la etapa 3 de la metodología. Finalmente, se describen los equipos usados para la caracterización de los pigmentos cerámicos.

3.1. Metodología experimental

Con el fin de desarrollar esta investigación se planteó una metodología que permitiera alcanzar los objetivos planteados en ella. La primera etapa consistió en la elaboración del montaje experimental para llevar a cabo los procesos de síntesis de pigmentos cerámicos. Durante esta etapa se hicieron observaciones acerca de la influencia de algunas variables y parámetros observables sobre el proceso de síntesis, lo cual llevó a la construcción de dos montajes experimentales y las condiciones bajo las cuales se debían operar.

La segunda etapa consistió en la caracterización de pigmentos obtenidos utilizando ambos montajes, para determinar cuál de ellos aportaba mejores características de desempeño a los materiales de interés y así plantear las condiciones de trabajo. Además los pigmentos obtenidos por LF-FSP fueron comparados con pigmentos obtenidos por el método tradicional cerámico. Durante esta etapa se hallaron las falencias del montaje 1 los cuales fueron corregidos en el montaje 2, con el cual se procedió para realizar la tercera etapa del trabajo.

La tercera etapa consistió en la síntesis del pigmento cerámico cromita de cobalto CoCr_2O_4 , variando condiciones de síntesis tales como la concentración de la solución y la presión del gas de dispersión, mediante el uso de un diseño de experimentos factorial completo, con el fin de definir una relación entre algunas variables del proceso. Esta etapa se dividió en dos partes; inicialmente se realizó la caracterización de los pigmentos obtenidos para observar la formación de los materiales deseados y sus características individuales y posteriormente se realizó el análisis estadístico para identificar la relación entre las variables y la influencia de sus variaciones sobre las propiedades ópticas del pigmento.

Desarrollo experimental

Durante la cuarta etapa del trabajo se hizo uso de un montaje experimental establecido por investigadores de trayectoria en el método de síntesis utilizado, para sintetizar el pigmento cerámico basado $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, en el cual se sustituyeron los iones de valencia 2+ de la estructura espinela. Esta etapa permitió identificar la importancia de otras variables durante el proceso de síntesis y ampliar el alcance de este trabajo al sintetizar pigmentos basados en aluminio.

Finalmente, como quinta etapa se llevó a cabo la aplicación de los pigmentos cerámicos obtenidos mediante el método LF-FSP y el método tradicional, para realizar una comparación entre la aplicabilidad de los pigmentos obtenidos frente a los utilizados industrialmente. La metodología utilizada se resume en el diagrama de flujo de la Figura 9, el cual se muestra a continuación.

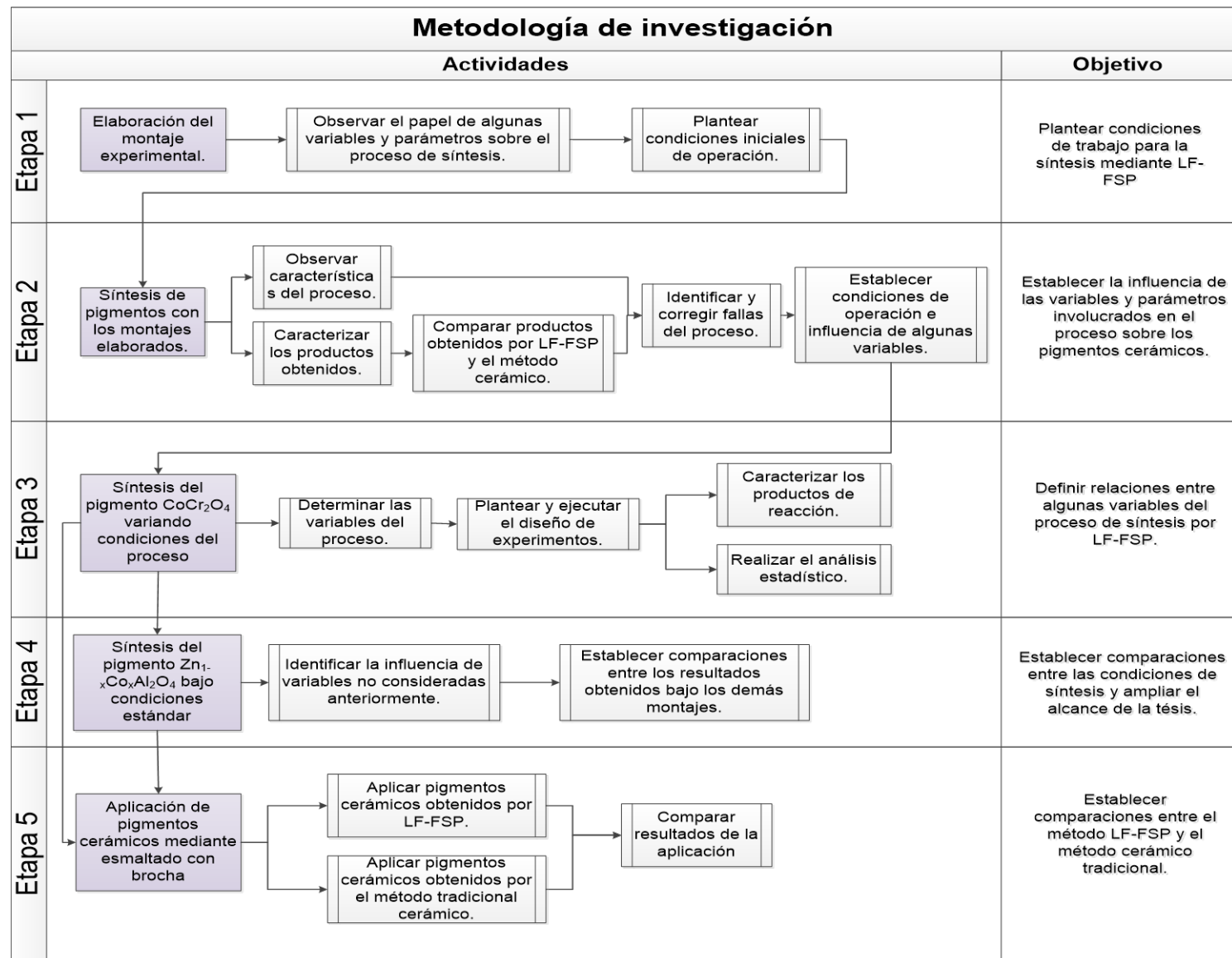


Figura 9. Metodología experimental.

3.2. Reactivos de partida

Los reactivos usados para la síntesis de los pigmentos cerámicos por LF-FSP se calcularon estequiometricamente, de modo que cada gota de aerosol actúe como un micro reactor, con la cantidad exacta de reactivos. Los reactivos usados se enuncian a continuación:

- Nitrato de zinc hexahidratado, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con un 98% de pureza de la empresa Panreac, utilizado como fuente de iones Zn^{2+} .
- Nitrato de cromo nonahidratado, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, con un 98% de pureza de la empresa Panreac, utilizado como fuente de iones Cr^{3+} .
- Nitrato de cobalto hexa hidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con un 99% de pureza de la empresa J.T.Baker® Avantor Performance Materials, Inc. utilizado como fuente de iones Co^{2+} .
- Carbonato de zinc básico $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ con un 59.16 %Zn de la empresa Stream Chemicals, CAS 3486-35-9, se utilizó como precursor de iones de Zn^{2+} .
- Carbonato de cobalto (II) hidratado $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con un 43-47%Co de la empresa SIGMA-ALDRICH, CAS 513-79-1, se utilizó como precursor de iones de Co^{2+} .
- Alumatrane $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ sintetizado en el grupo de Química de materiales a cargo del profesor Richard Laine de la Universidad de Michigan, fue utilizado como recurso de aluminio. Este compuesto se produjo por medio de la adición de una cantidad equimolar de aluminio tri-(sec-butoxido) gota a gota en un matraz de 5 L con trietanolamina mecánicamente agitado. El producto de reacción fue un líquido viscoso de color amarillo que es soluble en etanol.
- Ácido propiónico 99% de pureza CAS 79-09-4, anhídrido isobutírico 97% de pureza CAS 97-72-3, ambos de la empresa Acros Organics y ácido isobutírico 99% de pureza CAS 79-31-2 y anhídrido propiónico de 97% de pureza CAS 123-62-6, de la empresa Sigma-Aldrich, los cuales se utilizaron en la síntesis de precursores metalorgánicos.
- Alcohol etílico 96% de la empresa ProtoKimica código 10040.

- Óxido de cromo, Cr_2O_3 , de la empresa Nubiola con un 97% de pureza.
- Óxido de zinc, ZnO , de la empresa Nubiola con un 99% de pureza.
- Carbonato de cobalto con 99% de pureza, de la empresa Producciones Químicas S.A. lote 13152.

3.3. Síntesis de pigmentos cerámicos tipo espinela

Los sistemas MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) de estructura tipo espinela, fueron sintetizados mediante LF-FSP, utilizando precursores de sales metálicas, que contenían los iones de interés. El proceso se llevó a cabo mediante pirólisis de aerosol con llama y el método tradicional cerámico, los cuales se describen a continuación.

3.3.1. Síntesis por Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida

Para proceder con la síntesis mediante LF-FSP, se pesaron inicialmente los reactivos precursores en forma estequiométrica, luego se mezclaron en etanol a una concentración definida. La mezcla se llevó a agitación magnética constante durante 30 minutos o hasta que se diera una disolución completa de los reactivos. Esta solución se alimentó al atomizador y se dirigió a la llama, donde se dio la reacción. Finalmente los polvos se colectaron manualmente. La Figura 10 muestra las etapas experimentales mencionadas.

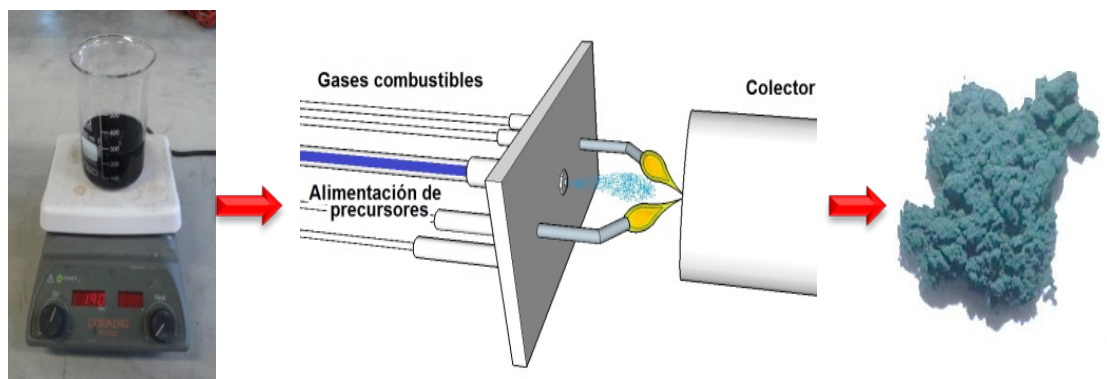


Figura 10. Etapas del proceso de síntesis mediante LF-FSP. Elaboración propia.

Desarrollo experimental

Para la aplicación del método se requieren tres aspectos fundamentales:

- Tener reactivos precursores completamente solubles en agua y etanol.
- Formar un aerosol con la solución líquida.
- Dirigir el aerosol hacia la llama o zona de reacción.

Cumpliendo estos requerimientos fue posible realizar montajes que permitieron la obtención de pigmentos cerámicos, considerando los factores controlables y no controlables del proceso que influyen en las características finales del producto tales como morfología, tamaño de partícula y como consecuencia reflectancia y color. Estos factores se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Factores que influyen sobre las características finales del producto durante el proceso de LF-FSP.

Variable	Respuesta
Concentración de la solución	La concentración de la solución se puede variar según la solubilidad de los reactivos en etanol y considerando que la viscosidad de la solución no sea lo suficientemente alta como para obstruir el paso por la boquilla de dispersión.
Velocidad de alimentación	La velocidad de alimentación determina, en parte, el diámetro de las gotas formadas y por tanto la facilidad de evaporación de las mismas al hacer contacto con la llama. Además también influye sobre el tiempo de permanencia de la solución en la zona de reacción.
Presión del gas de dispersión	La presión del gas de dispersión tiene un efecto directo en el tamaño de las gotas formadas, ya que interviene en el proceso de fragmentación de la fase discreta. Además influye sobre la permanencia de las gotas en la zona de reacción.
Flujo de los gases de combustión	El flujo de los gases de combustión tiene un efecto directo sobre la temperatura de la llama, y por tanto influye en el proceso de coalescencia de las partículas en la zona de reacción.
Gases de combustión	Los gases de combustión utilizados, también determinan la temperatura a la cual se puede desarrollar el proceso de síntesis, incidiendo sobre el tamaño de partícula de los productos. Durante el proceso de síntesis en el laboratorio del Cemento y Materiales de Construcción se utilizó acetileno y oxígeno como gases de combustión, por lo cual no se consideraron factores variables en el diseño.

3.3.1.1. Equipo

Para llevar a cabo el proceso de síntesis mediante LF-FSP se utilizaron diferentes montajes, los cuales cumplían con los requerimientos básicos del método y permitían la variación de algunos de los factores del proceso mencionados.

Montaje 1

El montaje 1 mostrado en la Figura 11, consistió en la formación de un aerosol con oxígeno como gas de dispersión, un flujo de 27.3 ft³/h (pies cúbicos por hora estándar) utilizando una pistola TeroDyn 2000 de Eutalloy®. El aerosol se formó usando una boquilla interna de 3 cm de longitud con un diámetro 3 mm, con un orificio interno de 300µm y 3 canales para el flujo del gas de dispersión, ubicada en el interior de una boquilla RL200, donde se dio la mezcla de gases y precursores. La solución precursora se bombeó a través de la llama de combustión usando una bomba peristáltica con una velocidad de flujo variable 10 mL/min a 70mL/min. La dirección del aerosol se dirigió en el mismo sentido de la llama. Los productos de reacción fueron colectados manualmente.

Este montaje permitía la variación de la velocidad de alimentación de la solución, la concentración de solución y el flujo de los gases de combustión.

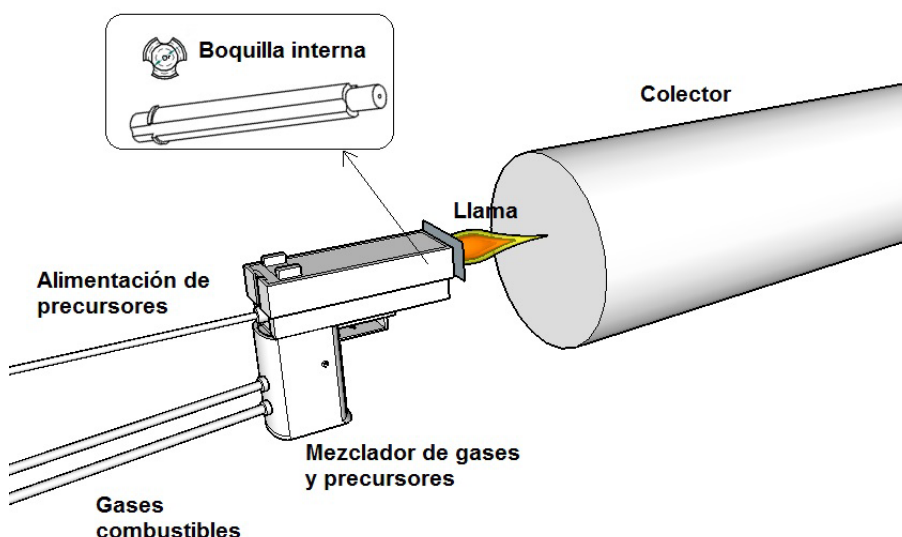


Figura 11. Montaje 1 para aplicación de LF-FSP. Elaboración propia.

Montaje 2

El montaje 2 mostrado en la Figura 12, consistió en la formación de un aerosol con aire como gas de dispersión utilizando una pistola de aspersión con aire

Desarrollo experimental

comprimido, en el cual la presión se podía variar entre 10psi y 50 psi. Para esto se utilizó un compresor Michelin MCX 50. El sistema de alimentación de los precursores es independiente de los conductos del gas de arrastre, los cuales se mezclan en el área de atomización para formar el aerosol. El aerosol se dirigió en forma transversal hacia una llama oxidante con un flujo de oxígeno de 10.5 ft³/h y de acetileno de 9.52 ft³/h. La zona de reacción se formó con dos llamas cruzadas en un ángulo de 27° utilizando dos mangos de soplete marca Victor® equipadas con lanzas de soldar número 1. Los productos de reacción fueron colectados manualmente.

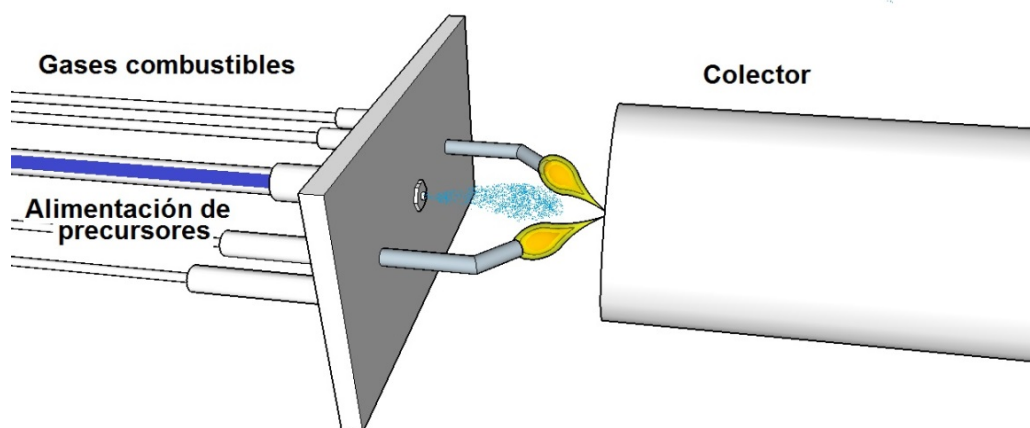


Figura 12. Montaje 2 para aplicación de LF-FSP. Elaboración propia.

Este montaje permitía la variación de la concentración de la solución, la presión del gas de dispersión y con algunas dificultades, la variación del flujo de alimentación.

Montaje 3

El montaje 3 presentado en la Figura 13 perteneciente al grupo de investigación Materials Science and Engineering de la Universidad de Michigan, se compone de un atomizador que bombea la solución a una razón aproximada de 40 mL/min. Para el proceso de ignición se utilizó una llama de oxímetano, la cual alcanza una temperatura superior a 1500°C, generando la sublimación instantánea de los precursores y dando lugar a la formación de nanopartículas cerámicas a partir de la nucleación de los gases formados. El equipo se encuentra rodeado de equipos de ventilación que contribuyen a un enfriamiento rápido de las partículas, evitando la nucleación y formación de aglomerados. Para coleccionar las partículas se utilizó un precipitador electrostático, seguido de la colección de las partículas de forma manual. Las condiciones del proceso se mantuvieron fijas y determinadas a partir

de la experiencia y experimentación del grupo de investigación Materials Science and Engineering.

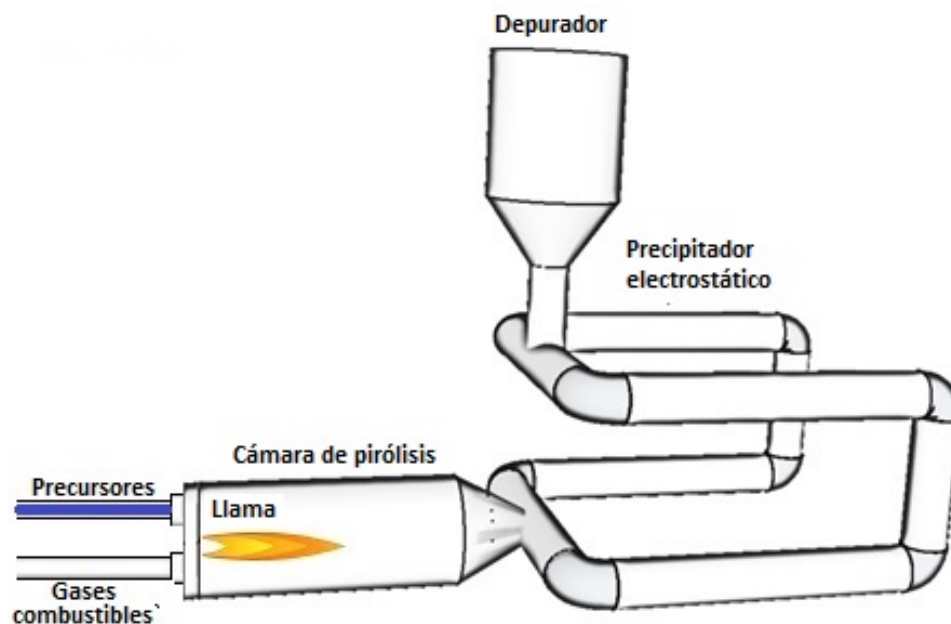


Figura 13. Montaje 3 para aplicación de LF-FSP. Elaboración propia.

Durante este montaje las condiciones de trabajo se determinaron y fijaron a través de la experiencia de los investigadores del laboratorio mencionado, por lo cual no se hizo variación de ningún factor durante el proceso de síntesis.

3.3.1.2. Síntesis de las espinelas MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}$)

Para la síntesis de las estructuras espinelas ZnCr_2O_4 y CoCr_2O_4 , se utilizaron cantidades estequiométricas de los nitratos metálicos de cobalto, cromo y zinc. En la Tabla 3 se muestran los valores estequiométricos para obtener 10 gramos del material tras la síntesis de los pigmentos.

Tabla 3. Cálculos estequiométricos para la síntesis de las espinelas CoCr_2O_4 y ZnCr_2O_4 mediante LF-FSP.

Reactivo	Reacción 1 ZnCr_2O_4	Reacción 2 CoCr_2O_4
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.74	
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		12.83
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	34.28	35.26

Luego de establecer condiciones de trabajo y escoger uno de los montajes experimentales para la realización de pigmentos, basándose en las características aportadas a los mismos y la revisión bibliográfica, se establecieron condiciones de síntesis con las cuales se procedió a la aplicación de un diseño experimental factorial 2^2 con réplica sintetizando el compuesto CoCr_2O_4 , con la finalidad de realizar un sondeo exploratorio sobre la influencia de algunos de los factores que intervienen en el proceso de LF-FSP en las características finales de los materiales obtenidos, y establecer condiciones de trabajo que permitan obtener pigmentos de alta calidad.

La aplicación de este diseño experimental permitió identificar la influencia y definir la relación existente entre algunos de los factores que hacen parte del método de Pirólisis de aerosol con llama, por lo cual los factores considerados se muestran en la Tabla 4. Estos factores fueron determinados mediante el análisis de la primera etapa de la investigación donde se realizó la elaboración y evaluación del montaje experimental para la síntesis, el cual se explicará en la sesión 4.1 de este documento y considerando la bibliografía revisada para la preparación del estado del arte [10], [33].

Tabla 4. Factores del diseño experimental.

Factores	Nivel bajo	Nivel alto
Presión del gas de dispersión	20 psi	40 psi
Concentración de la solución precursora	2% de carga cerámica	5% de carga cerámica

Considerando la tabla anterior, se realizó un diseño experimental sintetizando el compuesto CoCr_2O_4 , el cual se compuso de 4 corridas con una réplica, lo cual constituye 8 ensayos experimentales. Estos ensayos se realizaron con estequiometría para obtener 5 gramos de material, cada vez.

Aplicando la matriz de diseño, cada solución fue dirigida hacia la llama en forma transversal, con una presión de 20 psi y 40 psi, a un flujo de alimentación constante de 50 mL/min. Para el proceso de ignición se utilizó una llama de oxiacetileno, la cual alcanza una temperatura superior a 2500 °C, generando la

Desarrollo experimental

sublimación instantánea de los precursores y dando lugar a la formación de partículas cerámicas a partir de la nucleación de los gases formados.

El montaje contó con equipos de enfriamiento alrededor de la cámara de colección, los cuales contribuyen a un enfriamiento de las partículas, evitando la formación de fuertes aglomerados. Finalmente, las partículas fueron colectadas de forma manual y sometidas a los procesos de caracterización.

La matriz de experimentos para este diseño se muestra en la Tabla 5, en la cual los experimentos se encuentran distribuidos aleatoriamente con el fin de evitar sesgos durante el procedimiento. Esta matriz fue generada usando el software Minitab 16[®]. Además se presenta la nomenclatura de cada síntesis, donde las primeras dos letras corresponden al catión de valencia 2+, las dos letras siguientes al catión de valencia 3+, el primer dígito numérico corresponde a la concentración de la solución, el segundo a dígito numérico a la presión del gas de dispersión y la R corresponde a una repetición del experimento.

Tabla 5. Matriz de experimentos.

Nomenclatura	Orden Estadístico	Orden de Corrida	Concentración de la solución (%)	Presión del gas de dispersión (psi)
CoCr-5-40	8	1	5	40
CoCr-2-40	6	2	2	40
CoCr-5-20	7	3	5	20
CoCr-5-20R	3	4	5	20
CoCr-2-20	1	5	2	20
CoCr-5-40R	4	6	5	40
CoCr-2-20R	5	7	2	20
CoCr-2-40R	2	8	2	40

3.3.1.3. Sistema $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)

Para la síntesis del sistema cerámico $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ con $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , se utilizaron las cantidades estequiométricas de los precursores metalorgánicos, propionato de cobalto, isobutirato de zinc y alumatrane, para lo cual fue necesario determinar el rendimiento cerámico de los precursores. Conocido este valor, se realizó la disolución de los reactivos en etanol a una carga cerámica entre 3%. Los valores de la sustitución x (cationes de zinc y cobalto) se

Desarrollo experimental

escogieron de tal manera que fuera posible observar el efecto de los cationes 2+ en la estructura, por lo cual se tomaron incrementos de 0.2.

Luego del proceso de síntesis de precursores metálicos, se dio lugar a los cálculos de los reactivos estequiométricamente utilizados para obtener 30 gramos de producto, considerando que el equipo ofrece un 35% de rendimiento de colección, los cuales se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Cálculos estequiométricos para la síntesis del sistema cerámico $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ mediante LF-FSP.

Composición	Precursores		
	$Zn(O_2CCH_2CH_3CH_3)_2$	$Co(O_2CCH_2CH_3)_2$	$Al(OCH_2CH_2)_3N$
ZnAl ₂ O ₄	54.3523	0.0000	163,5655
Zn _{0.8} Co _{0.2} Al ₂ O ₄	43.7900	8.3713	164,7245
Zn _{0.6} Co _{0.4} Al ₂ O ₄	33.0769	16.8621	165,9001
Zn _{0.4} Co _{0.6} Al ₂ O ₄	22.2097	25.4749	167,0926
Zn _{0.2} Co _{0.8} Al ₂ O ₄	11.1853	34.2124	168,3023
CoAl ₂ O ₄	0.0000	43.0774	169,5297

Realizado el proceso de síntesis, los polvos colectados fueron caracterizados antes y después de un proceso de calcinación con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 1200°C los cuales se sostuvieron durante 6 horas [74].

3.3.2. Síntesis por método cerámico

Para la síntesis mediante el método cerámico se pesaron los óxidos metálicos correspondientes en cantidades estequiométricas (Tabla 7) de las reacciones 1, 2 3 y 4, los cuales se molturaron y homogenizaron en un medio dispersante de acetona. Luego de esto, la acetona se eliminó por evaporación en una mufla de calentamiento a 100°C y el polvo seco se homogenizó en un mortero de Agata. Finalmente, el polvo fue puesto en un crisol, y luego se llevó a un horno eléctrico

Desarrollo experimental

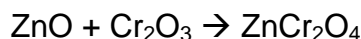
marca Carbolite, modelo BLF 17/3 con un controlador 321GP1, a una temperatura de 1200 °C por 6 horas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El procedimiento de síntesis se muestra en la Figura 14. Únicamente se realizaron las composiciones extremas de los compuestos ($x=0.0$, 1.0), ya que permiten realizar una comparación con los pigmentos obtenidos mediante LF-FSP.



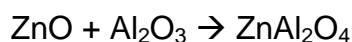
Figura 14. Etapas de síntesis por el método tradicional.

Las reacciones dadas en la síntesis de los pigmentos cerámicos ZnCr_2O_4 , ZnAl_2O_4 , CoCr_2O_4 y CoAl_2O_4 mediante el método tradicional cerámico utilizando óxidos metálicos como precursores, se presentan a continuación,

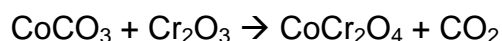
- **Reacción 1.**



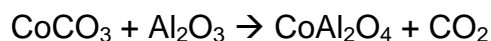
- **Reacción 2.**



- **Reacción 3.**



- **Reacción 4.**



Desarrollo experimental

Los cálculos estequiométricos para la producción de 2.5 g de los pigmentos cerámicos planteados en las reacciones 1, 2, 3 y 4 se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Cálculos estequiométricos para la síntesis mediante el método cerámico.

Reactivos	Reacción 1 ZnCr_2O_4	Reacción 2 ZnAl_2O_4	Reacción 3 CoCr_2O_4	Reacción 4 CoAl_2O_4
ZnO	0.8806	1.1209		
Cr_2O_3	1.6786		1.7263	
Al_2O_3		1.4044		1.4556
CoCO_3			1.3236	1.6980

3.4. Técnicas de caracterización

Los pigmentos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), analizador de área superficial por adsorción de gases (BET).

3.4.1. Difracción de rayos X

La determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}$) realizadas por LF-FSP y los pigmentos tradicionales, fueron realizadas usando un difractómetro modelo X'Pert-Pro de Panalytical perteneciente a la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Se usó una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con barridos continuos de 10° a $70^\circ 2\theta$ con pasos de $2^\circ 2\theta/\text{min}$ e incrementos de $0.05^\circ 2\theta$. La posición de los picos y las intensidades relativas se compararon con los archivos PDF-2 2006 de la base de datos, usando el software X'Pert Hihg Score Plus con licencia de la Universidad Nacional de Colombia.

La determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras del sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ realizadas por LS-FSP, fueron evaluadas en un difractómetro modelo Rigaku Rotating Anode Goniometer (Rigaku Americas, the Woodlands, TX). Para la colección de datos se tomó una cantidad aproximada de 100 mg de cada muestra, las cuales se depositaron sobre un soporte de vidrio (placas de sílice amorfa) para el análisis. Se usó una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con un filtro de Ni, a un voltaje de 40 kV y una corriente de 100 mA. Se hicieron

barridos continuos de 10° a $70^\circ 2\theta$ con pasos de $2^\circ 2\theta/\text{min}$ e incrementos de $0.05^\circ 2\theta$. La posición de los picos y las intensidades relativas se compararon con los archivos PDF de la base de datos, usando el software JADE© versión 2.1.1 con licencia del departamento de Materials Science and Engineering (MSE) de la Universidad de Michigan.

3.4.2. FT-IR

Las interacciones de las moléculas presentes en los compuestos $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ preparados por LF-FSP se evaluaron mediante el análisis de espectros de reflectancia difusa con transformada de Fourier, los cuales se tomaron con un espectrómetro Mattson Galaxy Series FTIR 3000 (Mattson Instruments, Inc., Madison, WI) y un FTIR-8400S SHIMADZU. Los espectros de absorción en el infrarrojo se tomaron en el rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Estas medidas fueron realizadas en el laboratorio de Biomineralogía de la Universidad Nacional de Colombia y el laboratorio de Materials Science and Engineering de la Universidad de Michigan.

Las interacciones de las moléculas presentes en los compuestos $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ calcinados se evaluaron mediante el análisis de espectros de reflectancia difusa con transformada de Fourier, FTIR, empleando un equipo marca Shimadzu, modelo FTIR 8400S y una prensa manual para el conformado de las pastillas marca Carver modelo 4350L, aplicando una presión de 10 ton. Los espectros fueron adquiridos bajo modo transmitancia en un rango de barrido entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y un número de escaneos igual a 48. Para la toma de datos se tomó 1,0 mg de muestra y se mezcló con 100 mg de KBr previamente secado en horno a 120°C , los cuales fueron homogenizados en un mortero de Ágata. La muestra se colocó en un pastillador la cual fue sometida a una presión de 10 ton, en prensa manual con el fin de conformar las pastillas. El software de trabajo fue el IR Solution.

3.4.3. Microscopia electrónica

El tamaño y la morfología de las partículas preparadas se evaluaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido con un microscopio de alta resolución (JSM JEOL 6701) equipado con un EDS Oxford industries y Microscopia Electrónica de Transmisión (Modelo 3011, JEOL, Osaka, Japón), operado por el personal de

Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia.

3.4.4. BET

El área superficial específica se determinó mediante el método multipunto usando un analizador de área superficial por adsorción de gases (BET), ASAP 2000 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA) de la Universidad de Michigan. El tamaño promedio de las partículas (APS) se obtuvo utilizando la ecuación de $APS = 6 / (\rho \times SSA)$, donde ρ es la densidad teórica del material.

3.4.5. UV-Vis y Colorimetría

Las coordenadas colorimétricas se evaluaron mediante un espectrofotómetro GlacierTMX en el entre 230-1050nm. Las medidas se realizaron en un ángulo de 45° con un iluminante CIE D65, siguiendo el sistema CIE $L^*a^*b^*$ recomendado por la Commission Internationale de l'Eclairage, en el cual L^* corresponde a la luminosidad ($L^*=0$ negro y $L^*=100$ blanco), el eje a^* va del verde (negativo) al rojo (positivo) y el eje b^* varía desde el amarillo (positiva) al azul (negativa), utilizando una fibra de reflexión/retrodispersión QR200-7-UV-VIS para un rango de longitud de onda entre 300-1100nm de la empresa Ocean Optics. Las medidas fueron realizadas en el Laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sesión se presenta inicialmente el desarrollo y montaje del equipo requerido para la síntesis mediante Pirólisis de aerosol con llama con alimentación (LF-FSP) y su aplicación para la síntesis de pigmentos como se menciona en la metodología. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos y la discusión acerca de la síntesis de pigmentos cerámicos tipo espinela de la forma $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Zn}$) y $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ mediante el método alternativo LF-FSP y el método tradicional cerámico, así como la discusión acerca de los mismos.

4.1. Evaluación del método de pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida

Con el fin de evaluar la posibilidad de generar pigmentos cerámicos mediante LF-FSP se realizaron varios montajes experimentales, los cuales fueron analizados mediante observación directa del proceso y mediante caracterización de los productos de reacción. Las observaciones realizadas, llevaron a la realización de dos montajes experimentales en los cuales se logró obtener el material cerámico, donde se trató de mejorar diferentes aspectos que influían en el proceso durante la realización de los mismos. La Figura 15 muestra la fotografía del montaje 1 y la Figura 16 el montaje 2.



Figura 15. Fotografía del montaje experimental 1.

Finalmente, luego de realizar los cambios requeridos se pudo concluir que el montaje 2 para la síntesis mediante LF-FSP permitió obtener pigmentos cerámicos particulados con tamaños de partícula inferiores a $50\mu\text{m}$ y morfología esférica de manera más eficaz que el montaje 1.



Figura 16. Fotografía del montaje experimental 2.

4.1.1. Evaluación de los montajes experimentales

Para la determinación de la influencia e importancia de los factores que hacen parte del proceso de LF-FSP se realizaron inicialmente observaciones acerca del comportamiento de los montajes al ser sometidos bajo diferentes condiciones.

A partir del montaje 1 se pudo establecer que el direccionamiento de la llama es de gran importancia en el proceso, ya que este permite una adecuada interacción de la solución precursora en la zona de reacción. Debido a que la llama y el flujo de precursores se dirigían en el mismo sentido, la velocidad de salida de las gotas era muy alta y no toda la solución reaccionaba, como consecuencia se perdía mucho material de partida.

De manera similar, el montaje 1 no permitió una adecuada generación del spray, ya que con presiones del gas de arrastre superiores a 10 psi, la llama se veía afectada por el aire y al utilizar presiones inferiores la presión no era suficiente para generar un spray adecuado, lo cual impedía la variación de la presión del gas de dispersión.

Debido a la importancia de generar un buen aerosol en el proceso y de garantizar una adecuada interacción de la solución precursora con la llama de reacción, se realizó un segundo montaje donde estas condiciones fueron cambiadas.

Resultados y Discusión

Para solucionar el direccionamiento de la solución precursora hacia la llama, se consideró disparar la solución en forma transversal a una única llama, sin embargo con la fuerza generada por la llama, el spray cambiaba su dirección de flujo en lugar de atravesar la zona de reacción. Debido a esto, se realizó un sistema donde dos llamas independientes se cruzan en un ángulo de 27°C , para evitar que el aerosol fuera desviado.

Para la generación del spray se utilizó un sistema de bombeo independiente de la generación de la llama y así el flujo de gotas se pudo direccionar efectivamente hacia la zona de reacción. Además se determinó un flujo de combustibles de $10.5\text{ ft}^3/\text{h}$ de oxígeno y $9.52\text{ ft}^3/\text{h}$ de acetileno el cual es de gran importancia para generar partículas libres de material orgánico, producido por la combustión incompleta del acetileno con el oxígeno. Debido a esto, el factor de flujo de gases combustibles no se varió. En la Tabla 8 se presenta una comparación entre las condiciones utilizadas por los montajes experimentales planteados.

Tabla 8. Comparación de las características de los montajes 1 y 2.

Características	Montaje 1	Montaje 2
Llama	Oxi-acetileno	Oxi-acetileno
	Única llama	Dos llamas cruzadas
Direccionamiento de la solución hacia la llama	Paralelo	Transversal
Interacción de la solución con la llama.	Baja	Alta
Formación del aerosol	Bajo	Alto
Sistema para alimentar la solución	Bomba peristáltica	Sistema de aspersión por aire comprimido
Flujo de alimentación de la solución.	Entre 10 mL/min y 70 mL/min	Entre 10 mL/min y 100 mL/min
Gas de dispersión	Aire y oxígeno.	Aire
Presión de dispersión	$< 10\text{ psi}$	$10\text{-}50\text{ psi}$
Flujo de combustibles	Variable	Fijo: $10.5\text{ ft}^3/\text{h}$ de oxígeno y $9.52\text{ ft}^3/\text{h}$ de acetileno
Método de colección	Manual	Manual

4.1.1.1. Síntesis de ZnCr_2O_4 utilizando el montaje experimental 1

Para realizar un análisis del montaje experimental 1 se realizó la caracterización del pigmento cerámico ZnCr_2O_4 realizado mediante los métodos Pirólisis de aerosol con llama y tradicional cerámico. La concentración de la solución precursora utilizada para esta síntesis contenía un 7% p-v.

A pesar del bajo rendimiento de este montaje para la producción de partículas cerámicas, se realizó una caracterización mediante difracción de rayos X, espectroscopía UV-visible y colorimetría, con el fin de identificar la formación o no del compuesto deseado. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos para el mismo compuesto realizado mediante el método tradicional cerámico, con el fin de identificar la correspondencia entre ambos materiales.

En la Figura 17 se muestra el difractograma del pigmento ZnCr_2O_4 realizado mediante Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida utilizando el montaje 1, donde es posible observar la correlación entre los picos del patrón PDF 00-022-1107 con la muestra obtenida, sin embargo la anchura de los picos y su baja definición indican que el compuesto presenta una baja cristalinidad de las fases.

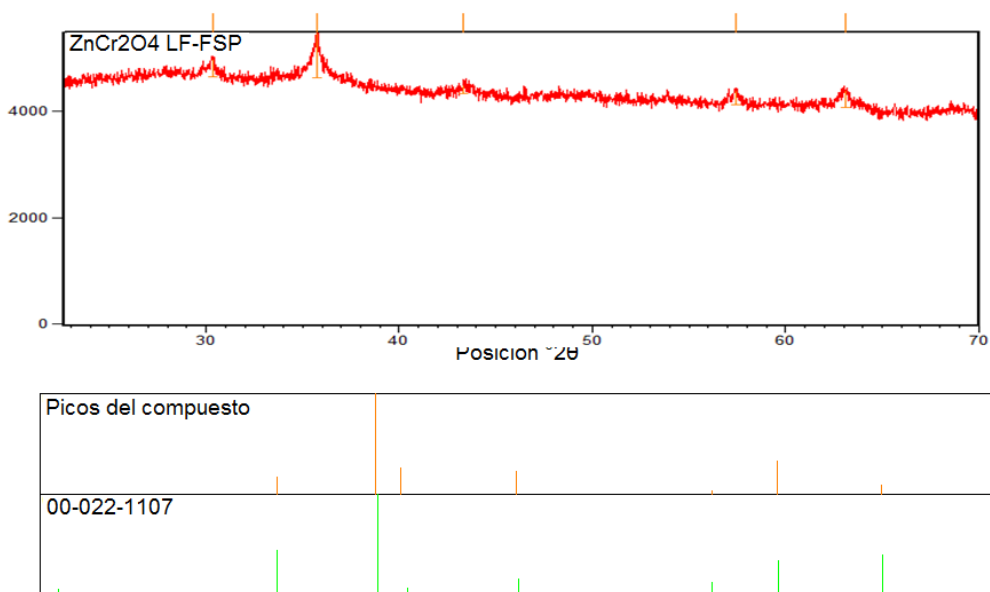


Figura 17. DXR del compuesto ZnCr_2O_4 sintetizado mediante LF-FSP con el montaje 1.

La Figura 18 muestra el difractograma del mismo pigmento ZnCr_2O_4 , realizado mediante el método tradicional cerámico a una temperatura de 1200°C por 6 horas. En esta figura se puede observar una buena correlación entre los picos del

patrón PDF 00-022-1107 con la muestra obtenida. Además los picos difractograma para este pigmento se encuentran más definidos, lo cual representa una buena cristalinidad de las fases, sin embargo cabe señalar que el tiempo requerido para la formación de la espinela por el método tradicional fue mayor al utilizado por el método no convencional en estudio.

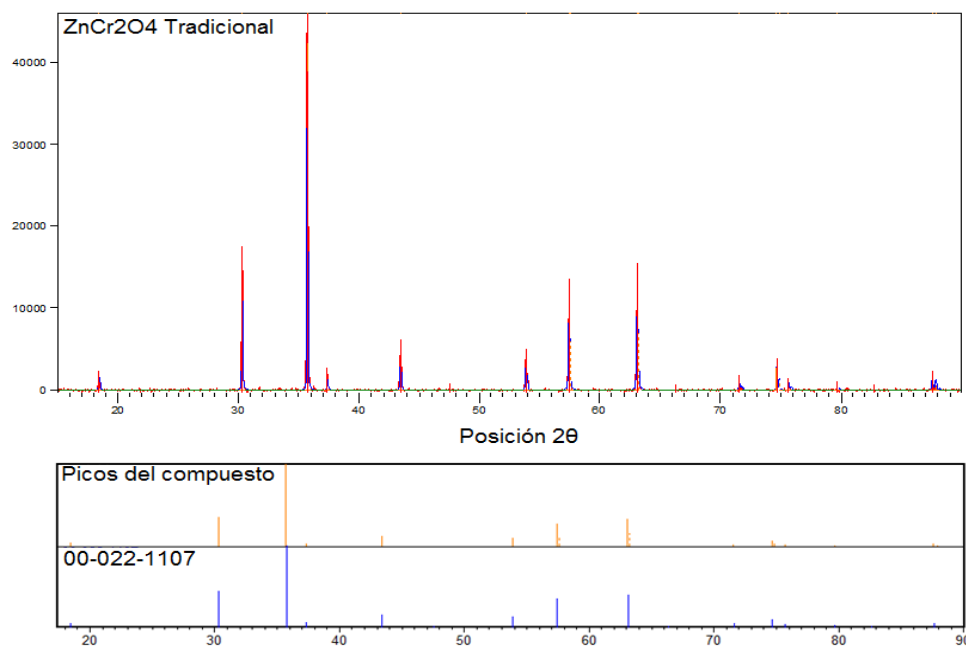


Figura 18. DXR del compuesto ZnCr_2O_4 sintetizado mediante el método.

La Figura 19 muestra las micrografías para el pigmento obtenido por el método alternativo LF-FSP con el montaje 1, donde en (a), es posible observar la formación de agregados de partículas, que al ser observados más detalladamente en (b) y (c) muestran la presencia de partículas de forma irregular con la presencia de zonas porosas. La morfología irregular observada en (d) pudo ser producto de la baja capacidad del gas de dispersión para formar gotas al entrar en contacto con la llama, lo cual indica que la presión del gas de dispersión es una variable importante en el proceso de síntesis por Pirólisis de aerosol en llama con alimentación líquida.

Por otro lado, la Figura 20 muestra las partículas formadas mediante el método tradicional, donde en (a) se evidencia la formación de agregados de partículas de bajo tamaño, con tendencia a formar partículas esféricas. La figura (b) muestra un panorama más amplio a un aumento de 90 X donde se aprecian partículas de tamaños superiores a $100\ \mu\text{m}$, con la presencia de algunas partículas densas con morfología angulosa, las cuales se observan en (c) y (d).

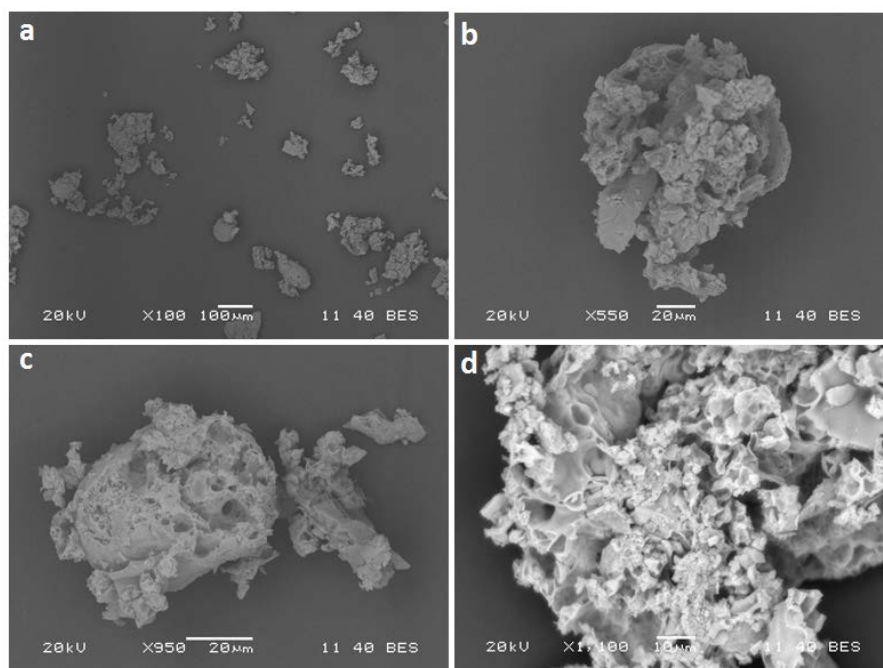


Figura 19. Micrografía SEM del pigmento ZnCr_2O_4 por el método LF-FSP usando el montaje 1.

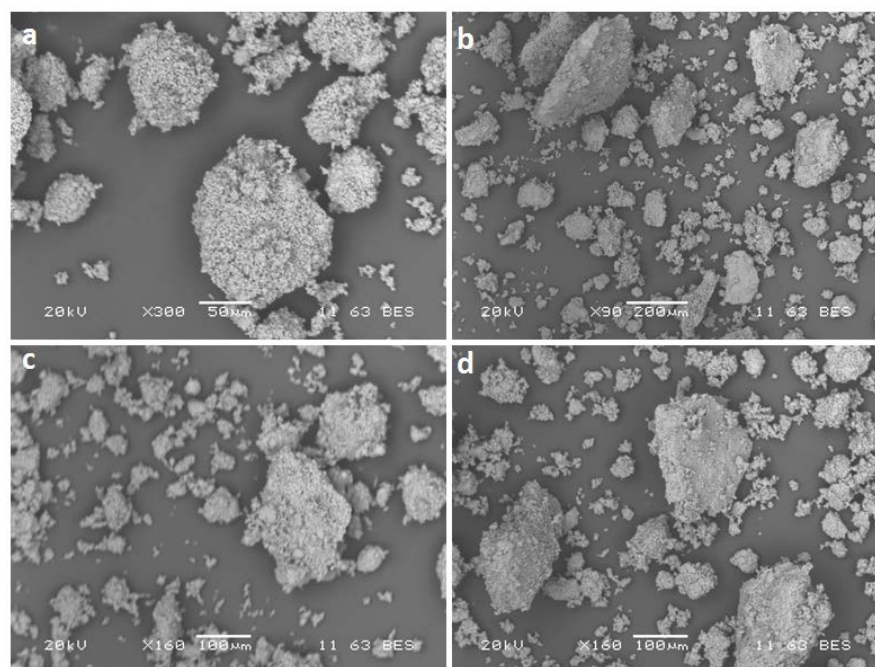


Figura 20. Micrografía SEM del pigmento ZnCr_2O_4 por el método tradicional cerámico.

La Figura 21 muestra el espectro de reflectancia difusa entre 400-700 nm para el pigmento cerámico ZnCr_2O_4 sintetizado por LF-FSP utilizando el montaje 1 y el método tradicional cerámico. En esta figura es posible observar que el pigmento realizado por el método tradicional presenta un mayor factor de reflectancia, donde se pueden identificar un pico de reflexión pequeño en $\sim 500\text{nm}$ el cual corresponde

Síntesis de pigmentos cerámicos mediante Pirólisis de aerosol con llama

al verde azul y un pico de mayor intensidad en 650 nm, correspondiente al naranja. En cuanto al pigmento realizado por el método alternativo, se observa una banda ensanchada a partir de 600 nm con intensidad mayor en 700, la cual corresponde a una coloración roja. La baja reflectancia del pigmento obtenido mediante LF-FSP puede ser explicado por la forma irregular de las partículas observadas en la Figura 19, ya que al interactuar la luz con las partículas, los poros y la forma irregular de los mismos limitan la reflexión de la luz, mientras que al interactuar con partículas de forma más definidas como las obtenidas por el método tradicional, la luz tiene mayor capacidad de reflexión y como consecuencia su factor de reflectancia y luminosidad es superior.

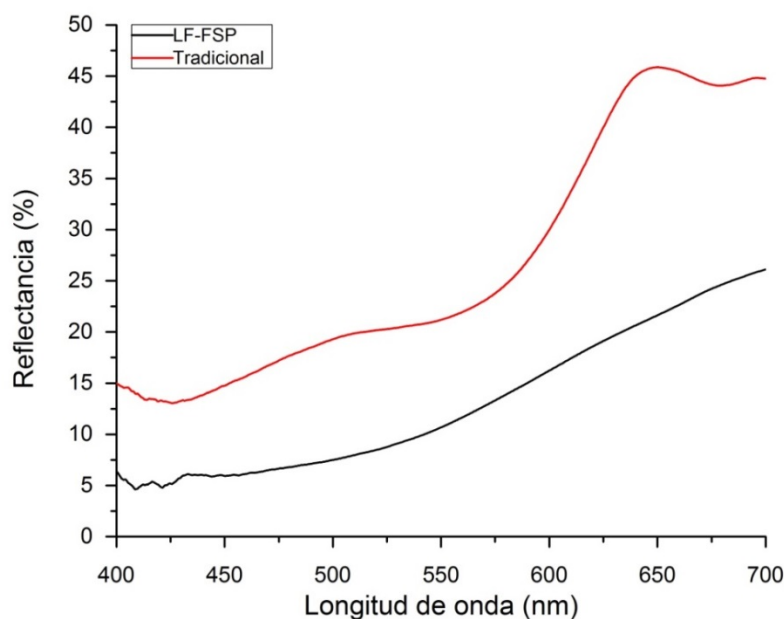


Figura 21. Comparación del espectro de reflectancia difusa para el compuesto ZnCr_2O_4 realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico.

La Tabla 9 muestra las coordenadas colorimétricas obtenidas para los pigmentos realizados. Las coordenadas colorimétricas presentan valores similares para ambos pigmentos con una predominancia en la coordenada b^* lo cual indica coloraciones hacia el amarillo y una coordenada a^* positiva que aporta una coloración roja, por lo cual los pigmentos tienden al naranja. Sin embargo, las coordenadas L^* y a^* para el pigmento realizado mediante el método tradicional presentan valores ligeramente mayores y la coordenada b^* un valor menor, lo cual lo hace un pigmento de coloración más clara y con una tendencia a un naranja más amarillo, mientras que el pigmento realizado por el método alternativo es un naranja más rojizo y opaco.

Tabla 9. Coordenadas colorimétricas del pigmento ZnCr_2O_4 realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico.

Muestra	L^*	a^*	b^*
ZnCr_2O_4 LF-FSP	41,133	11,445	20, 688
ZnCr_2O_4 método tradicional cerámico	56,298	12,673	17,778

La Figura 22 muestra la fotografía del pigmento cerámico ZnCr_2O_4 obtenido mediante el método alternativo LF-FSP y el método tradicional cerámico, en la cual se puede observar que el pigmento obtenido por el método alternativo tiene una tendencia más rojiza, como indicaban las coordenadas colorimétricas, mientras que la coloración del pigmento tradicional es más luminosa y con menos presencia de rojo.

**Figura 22.** Fotografía de los pigmentos ZnCr_2O_4 ; sintetizados mediante a) LF-FSP; b) Método tradicional.

4.1.1.2. Síntesis de CoCr_2O_4 utilizando el montaje experimental 2

Debido a las debilidades del montaje experimental 1 al ser analizado por observación y mediante caracterización de los productos, se sintetizó el pigmento cerámico CoCr_2O_4 utilizando el montaje 2 para el método Pirolisis de aerosol con llama y el método tradicional cerámico. Debido a que en la síntesis ya mencionada se usó una concentración de la solución precursora alta del 7% p-v, se consideró usar una concentración baja del 2% p-v para la síntesis de CoCr_2O_4 utilizando el montaje 2. Los pigmentos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopía UV-visible y colorimetría, con el fin de identificar la formación o no del compuesto deseado y la presencia de mejoras en el procesamiento y en el producto.

Resultados y Discusión

La Figura 23 muestra el difractograma del pigmento CoCr_2O_4 realizado por pirolisis de aerosol con llama con alimentación líquida con el montaje 2, donde es posible observar una buena correlación entre los picos del patrón PDF 01-078-0711 con la muestra obtenida, además se obtuvo un difractograma más definido, lo cual indica una mejor cristalinidad de las fases frente a los resultados del montaje 1, sin embargo aún presentan baja cristalinidad.

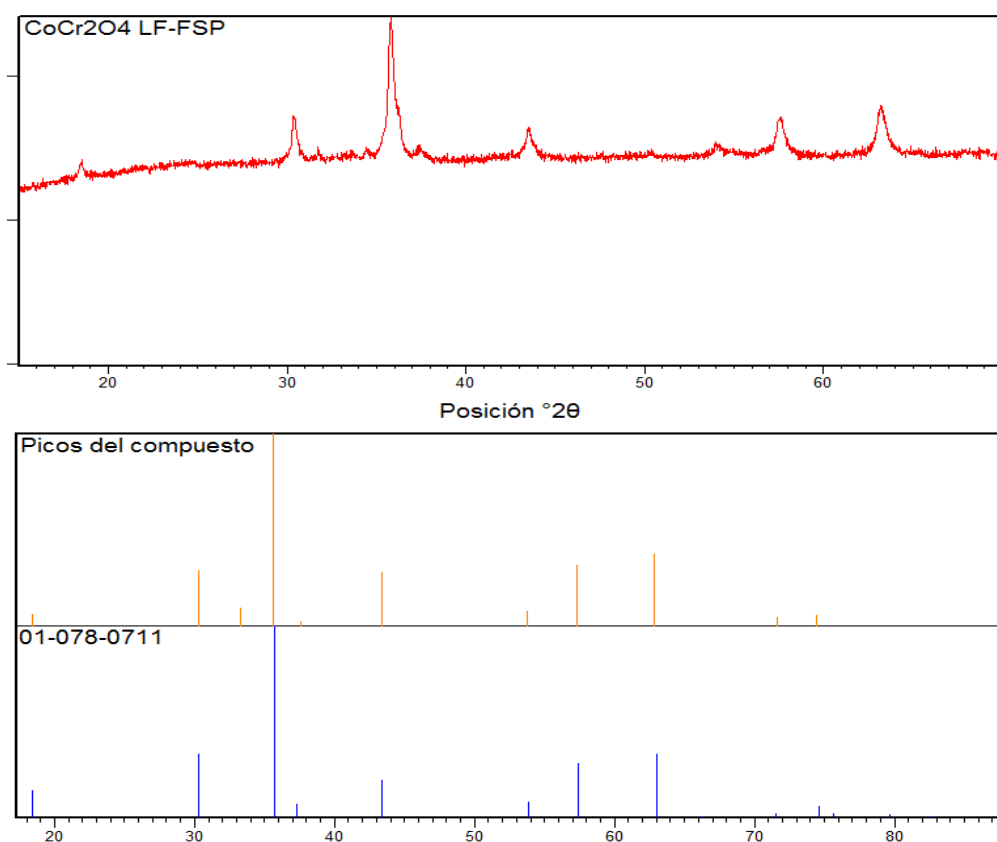


Figura 23. DXR del compuesto CoCr_2O_4 sintetizado mediante el método LF-FSP.

La Figura 24 muestra el difractograma para el pigmento obtenido mediante el método tradicional cerámico en el cual se observa una buena correspondencia de los picos con el patrón de difracción PDF 00-022-1084 de la base de datos. No se observa la formación de fases secundarias y se observa una buena cristalinidad del pigmento.

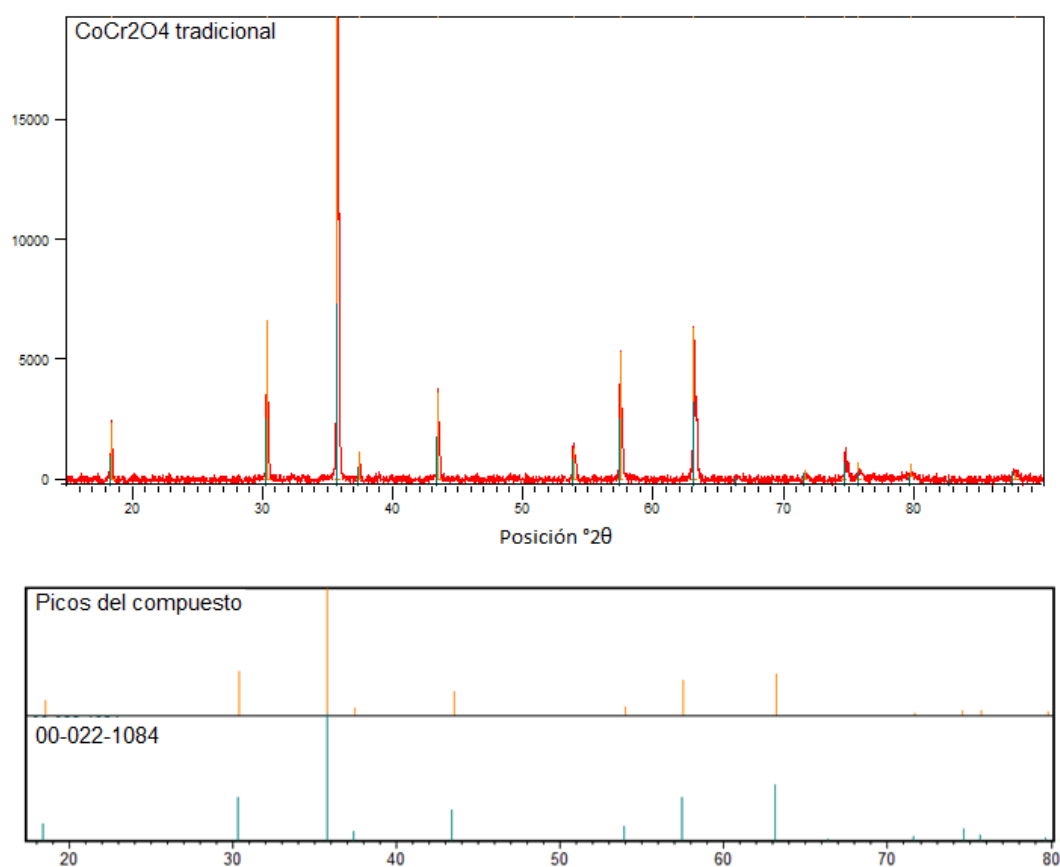


Figura 24. DXR del compuesto CoCr_2O_4 sintetizado mediante el método tradicional.

La Figura 25 muestra las micrografías, (a) y (b) tomadas a diferentes aumentos, para el pigmento CoCr_2O_4 realizado con el montaje 2, en el cual se puede observar la formación de partículas macizas con morfologías predominantemente esféricas y con una distribución de tamaño de partícula amplio, inferior a $50\mu\text{m}$. Además se observa la presencia de agregados entre las partículas, lo cual es característico de la síntesis por LF-FSP. A primera vista no se observan partículas huecas o formación de partículas fragmentadas, por lo cual las partículas formadas poseen características adecuadas para la aplicación como pigmentos en decoración cerámica.

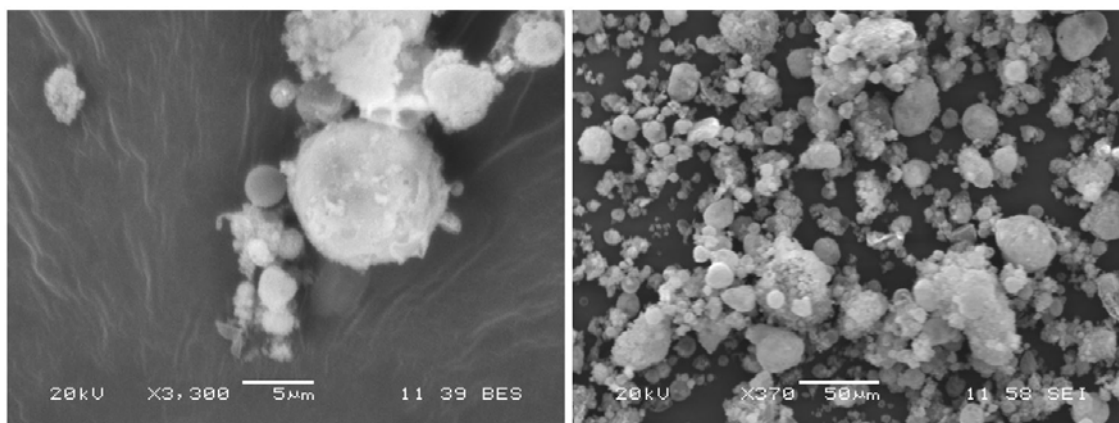


Figura 25. Micrografía SEM del pigmento CoCr_2O_4 por el método LF-FSP usando el montaje 2.

Las micrografías observadas en la Figura 26 muestran un patrón similar al observado para el compuesto ZnCr_2O_4 realizado bajo el mismo método. En ambas imágenes se puede observar la presencia de agregados de partículas de tamaño pequeño que dan lugar a partículas porosas de mayor tamaño, alrededor de 30-50µm.

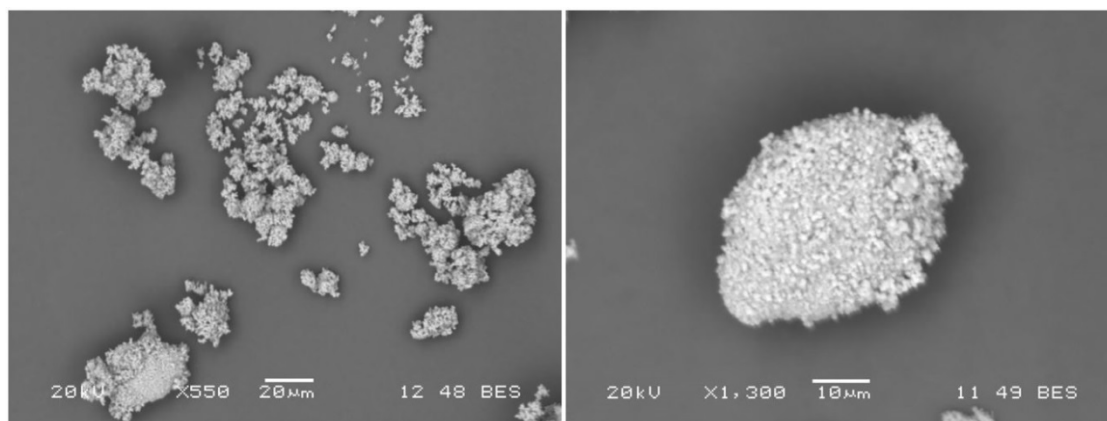


Figura 26. Micrografía SEM del pigmento CoCr_2O_4 por el método tradicional cerámico.

En la Figura 27 se observa el espectro de reflectancia difusa en el rango visible para el pigmento CoCr_2O_4 sintetizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico, los cuales presentan una fuerte banda alrededor de 540nm la cual corresponde al verde, además el pigmento tradicional presenta una ligera banda en ~640 nm correspondiente al naranja. Por otro lado, se observa que el pigmento obtenido mediante el método alternativo presenta un mayor factor de reflectancia frente al mostrado por el pigmento tradicional, por lo cual el pigmento presenta mayor luminosidad. Esto puede ser explicado por la morfología y tamaño de las partículas, ya que el producto obtenido mediante LF-FSP posee partículas esféricas macizas que permiten una mejor reflectancia de la luz al interactuar con

la misma, mientras las partículas irregulares porosas formadas con el método tradicional dificultan esta interacción.

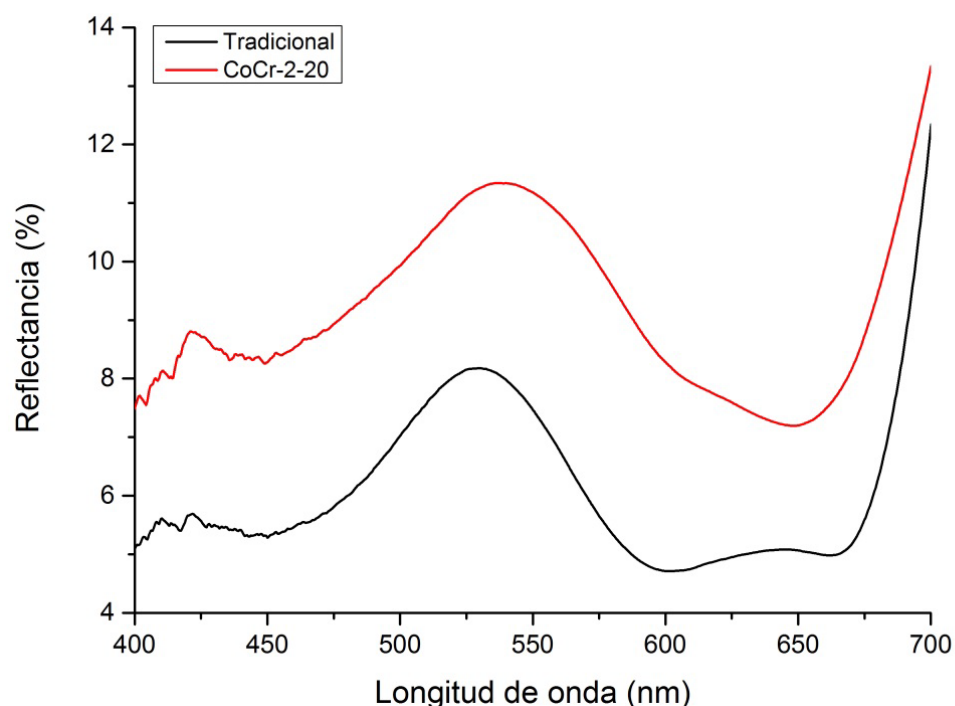


Figura 27. Comparación del espectro de reflectancia difusa para el compuesto CoCr_2O_4 realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico.

Las coordenadas colorimétricas del pigmento CoCr_2O_4 realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico se presentan en la Tabla 10, donde se pueden observar valores muy cercanos entre cada pigmento, sin embargo el pigmento obtenido mediante el método alternativo muestra una mayor luminosidad, no obstante ambos pigmentos son de tonalidades oscuras. La coordenada a^* negativa predomina en ambos pigmentos, lo cual indica un fuerte aporte de coloración verde, con una coordenada en b^* positiva que dirige el color hacia una tonalidad ligeramente amarilla, con lo cual el pigmento tiende a tener una coloración verde oscura.

Realizando una comparación entre las coordenadas colorimétricas del método tradicional y LF-FSP se puede observar las coordenadas obtenidas en el método tradicional tienen valores más grandes de a^* y b^* que los obtenidos por el método no convencional, mientras que su luminosidad es menor. Estos cambios en las coordenadas colorimétricas pueden ser producto de la interacción de la luz con las partículas.

Tabla 10. Coordenadas colorimétricas del pigmento CoCr_2O_4 realizado mediante LF-FSP y el método tradicional cerámico.

Método	L^*	a^*	b^*
LF-FSP	37,850	-9,076	4,575
Tradicional	30,845	-12,185	5,478

La Figura 28 muestra la fotografía del pigmento cerámico CoCr_2O_4 obtenido mediante el método alternativo LF-FSP y el método tradicional cerámico, en la cual se puede observar que el pigmento realizado por el método alternativo es más claro, con menos cantidad de verde y menos rojo que el pigmento tradicional, el cual es más oscuro y con una tendencia más azul.

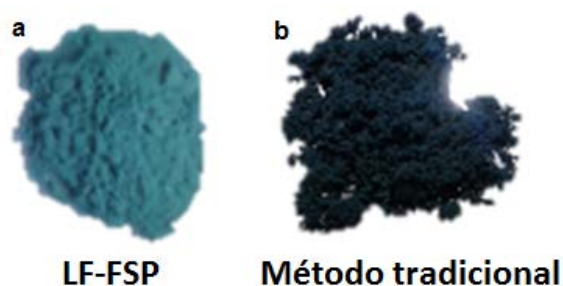


Figura 28. Fotografía de los pigmentos CoCr_2O_4 sintetizados mediante a) LF-FSP; b) Método tradicional.

Considerando los resultados anteriores y teniendo en cuenta que en el montaje inicial se generaban altas pérdidas del material, los pigmentos cerámicos planteados en la metodología se realizaron utilizando el montaje experimental 2. Por otro lado, se consideraron como factores variables la presión del gas de dispersión, el cual pudo ser causante de diferencias notables en la morfología de los pigmentos realizados y la concentración de la solución precursora la cual fue variada aleatoriamente en ambos análisis.

4.2. Estructura espinela CoCr_2O_4

En ésta sesión se realiza un análisis de los resultados obtenidos luego de la caracterización de los productos de reacción para el compuesto CoCr_2O_4 , mediante el método no convencional de Pirólisis de aerosol con llama con alimentación en fase líquida cambiando las condiciones de procesamiento. Estas condiciones fueron variadas con el fin de realizar un análisis estadístico de la

influencia de las variables del proceso sobre las características finales del pigmento, los cuales serán analizados en la sesión 4.2.5.

4.2.1. Estructura cristalina (DRX)

Con el fin de identificar la formación de las estructuras cristalinas durante la síntesis del pigmento cerámico CoCr_2O_4 para las diferentes condiciones de síntesis, se realizó el análisis de difracción de rayos X para cada muestra, el cual se observa en la Figura 29. El DRX muestra una buena correspondencia de los picos con el patrón de difracción de la base de datos con PDF 01-078-0711. Para algunos de los compuestos se observa una menor cristalinidad en el patrón exhibido, lo cual se debe a la dificultad para controlar la deposición de material orgánico consecuencia de la combustión durante el proceso de síntesis. No obstante, es posible identificar picos definidos pertenecientes a la estructura sintetizada.

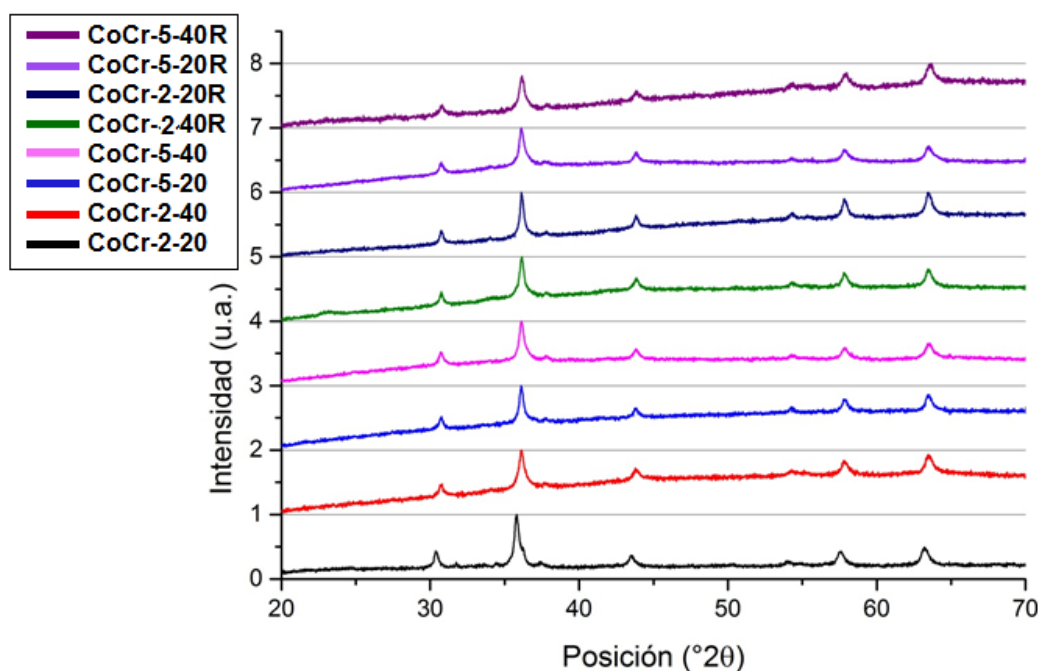


Figura 29. DRX de los compuestos CoCr_2O_4 sintetizados mediante LF-FSP.

4.2.2. Estudio microscópico

Los cambios en el tamaño de partícula para este sistema se deben al efecto de las variaciones en las condiciones de operación del proceso, ya que el tiempo de

permanencia de las gotas en la llama y el volumen de cada gota fue diferente y como consecuencia la formación de cada partícula sufrió un proceso distinto.

La Figura 30 muestra la micrografía SEM para el pigmento CoCr_2O_4 sintetizado bajo condiciones de presión del gas de dispersión de 40 psi y una concentración de la solución del 5 % (Pigmento CoCr-5-40) a diferentes aumentos. En la imagen se puede observar la formación de partículas de morfología esférica con agregados de partículas. En las micrografías también se pueden apreciar partículas con tamaños inferiores $50\mu\text{m}$, sin embargo, debido a la baja resolución y pocos aumentos alcanzados por el equipo no es posible identificar tamaños de partícula inferiores a $1\mu\text{m}$.

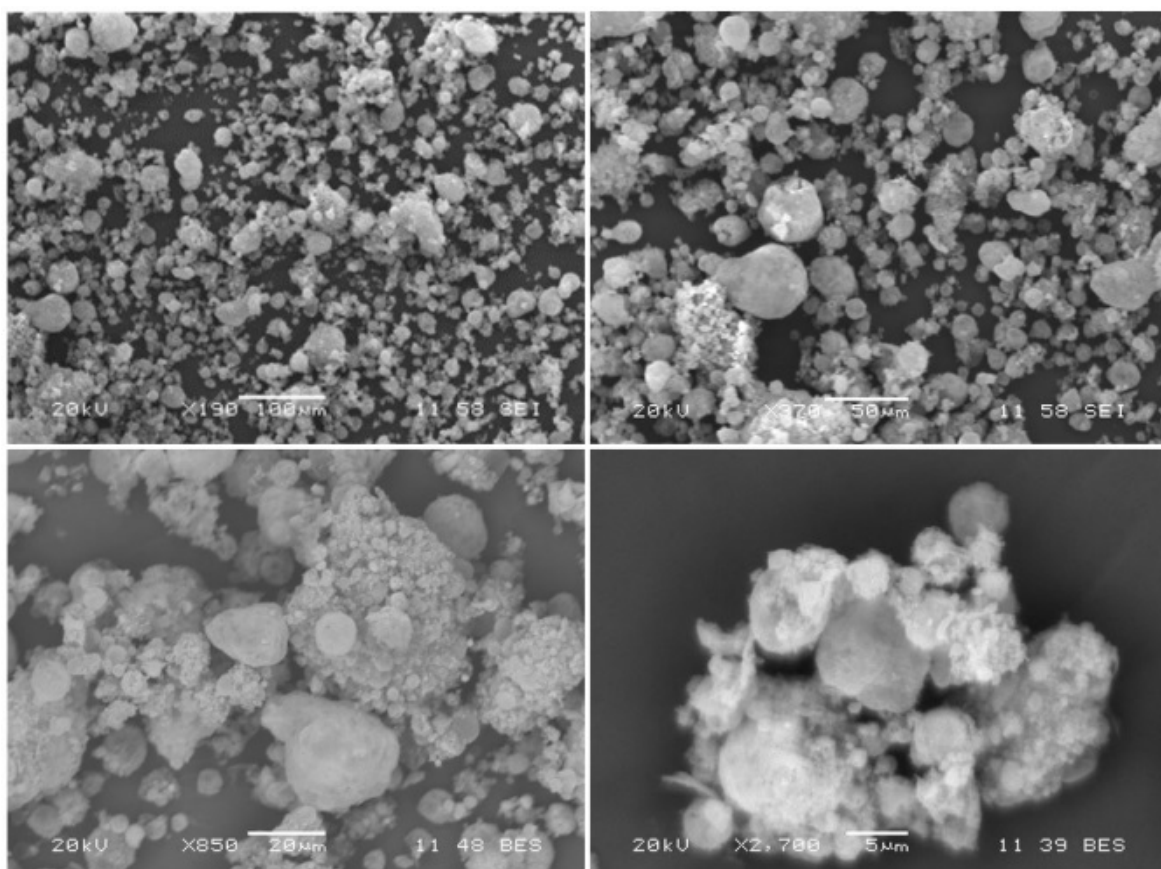


Figura 30. Micrografía SEM del pigmento CoCr-5-40 preparado mediante LF-FSP.

Con el fin de retirar el material orgánico depositado sobre algunas de las muestras como residuo del proceso de combustión, se realizó un proceso de calcinación a 540°C por 4 horas a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [75]. Estas partículas también fueron observadas bajo el microscopio electrónico presentando características similares a las observadas antes de realizada la calcinación. De forma similar, en la Figura 31 las micrografías realizadas a diferentes aumentos muestran partículas de morfología esférica y los tamaños de partícula similares a

los observados antes de la calcinación. Con esto se puede decir que tras el proceso de calcinación efectuado sobre las partículas no hubo un crecimiento considerable en el tamaño de grano ni la formación de cuellos de botella, ya que no hubo fusión parcial de las partículas como resultado del calentamiento.

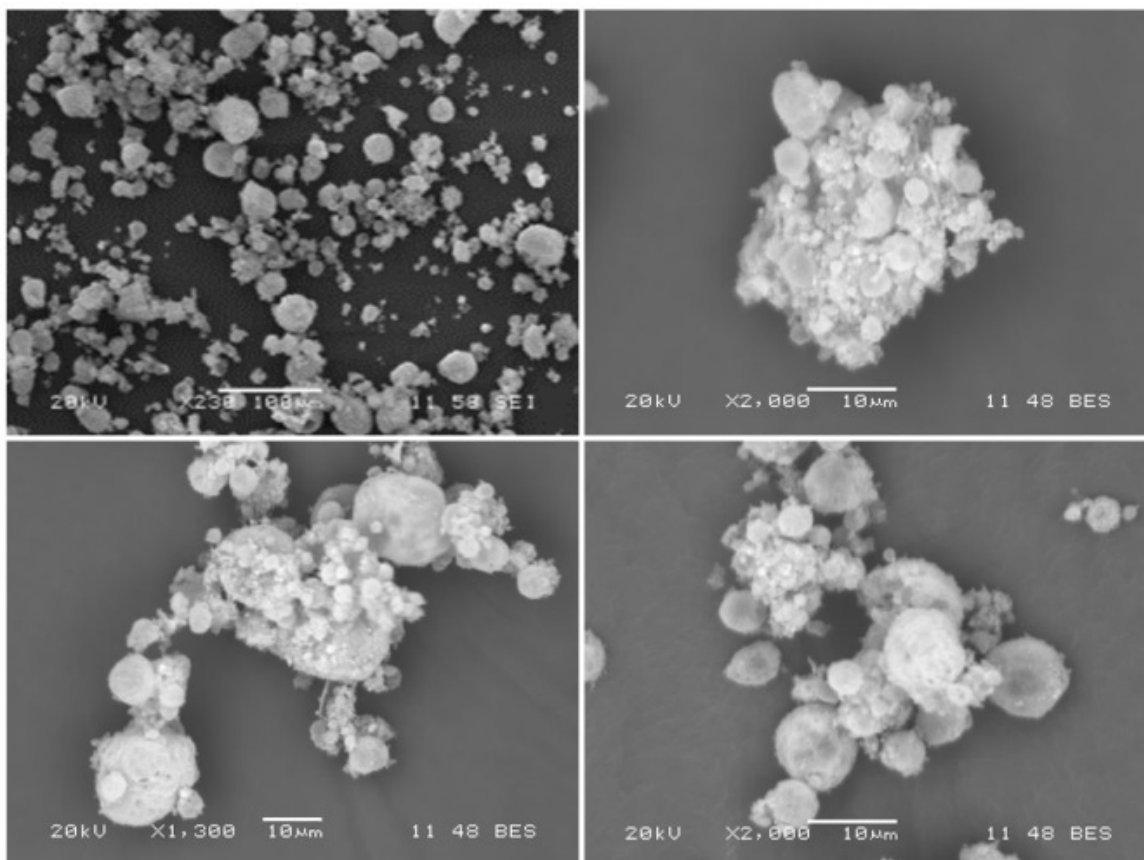


Figura 31. Micrografía SEM del pigmento CoCr-5-40 luego de calcinado.

4.2.3. Estudio espectroscópico (UV-Vis)

Las ocho muestras fueron analizadas mediante espectroscopia ultravioleta-visible y colorimetría antes y después de la calcinación. En la Figura 32 se observa el espectro de reflectancia difusa de los pigmentos antes del proceso de calcinación, donde el pico máximo de reflectancia lo presenta por el pigmento CoCr-2-20 con un valor de 15% aproximadamente, y el menor índice de reflectancia en 10% por el pigmento CoCr-2-40, sin considerar el pigmento realizado por el método tradicional; sin embargo, las variaciones en la reflectancia para estos pigmentos están ligados fuertemente a la deposición de material orgánico, hollín, sobre algunas de las partículas en el proceso de síntesis. No obstante, todos los

pigmentos, exceptuando los pigmentos CoCr-5-20 y CoCr-5-20R, presentan el mismo patrón de reflectancia, perteneciente al verde, donde la banda principal se ubica alrededor de 525nm.

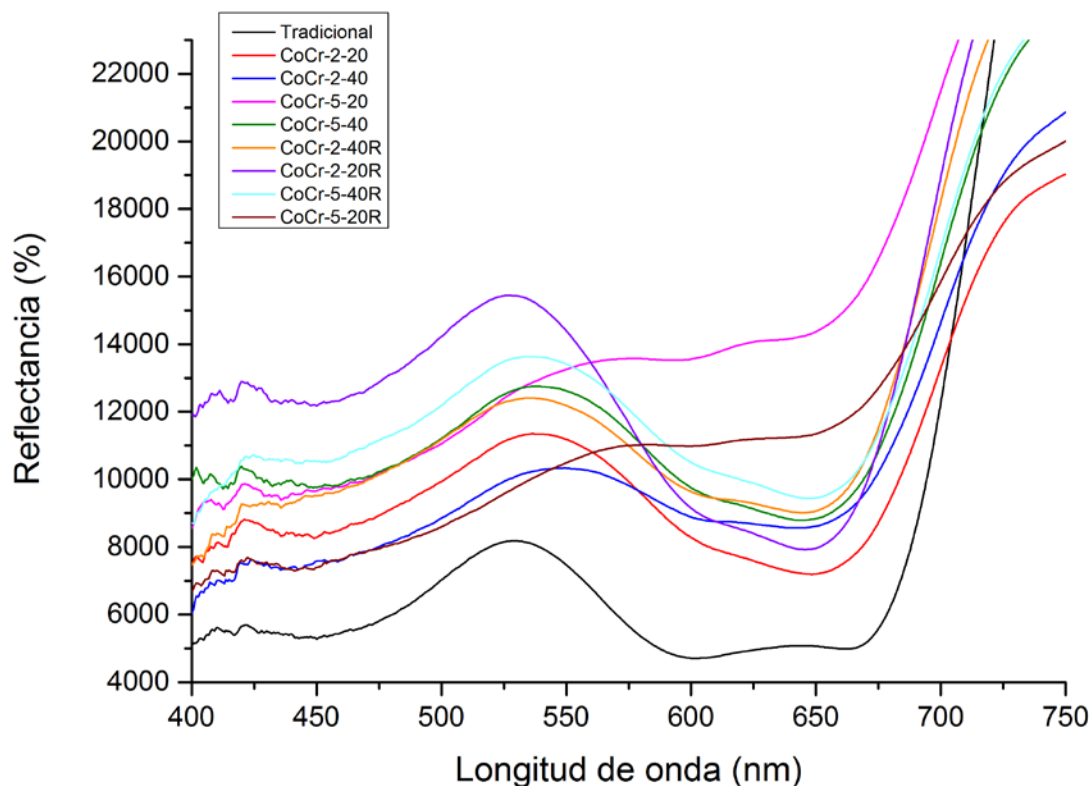


Figura 32. Espectro de reflectancia difusa de las espinelas CoCr_2O_4 sin calcinar.

La Figura 33 muestra el espectro de reflectancia difusa de las muestras luego de la calcinación, donde se puede observar un aumento en el porcentaje de reflectancia de todas las muestras, variando entre aproximadamente 14-18 % para el pico más alto de las muestras. Además, los pigmentos CoCr-5-20 y CoCr-5-20R siguieron el patrón de reflectancia de una coloración verde, al igual que los demás pigmentos como era de esperarse tras retirarse el material orgánico.

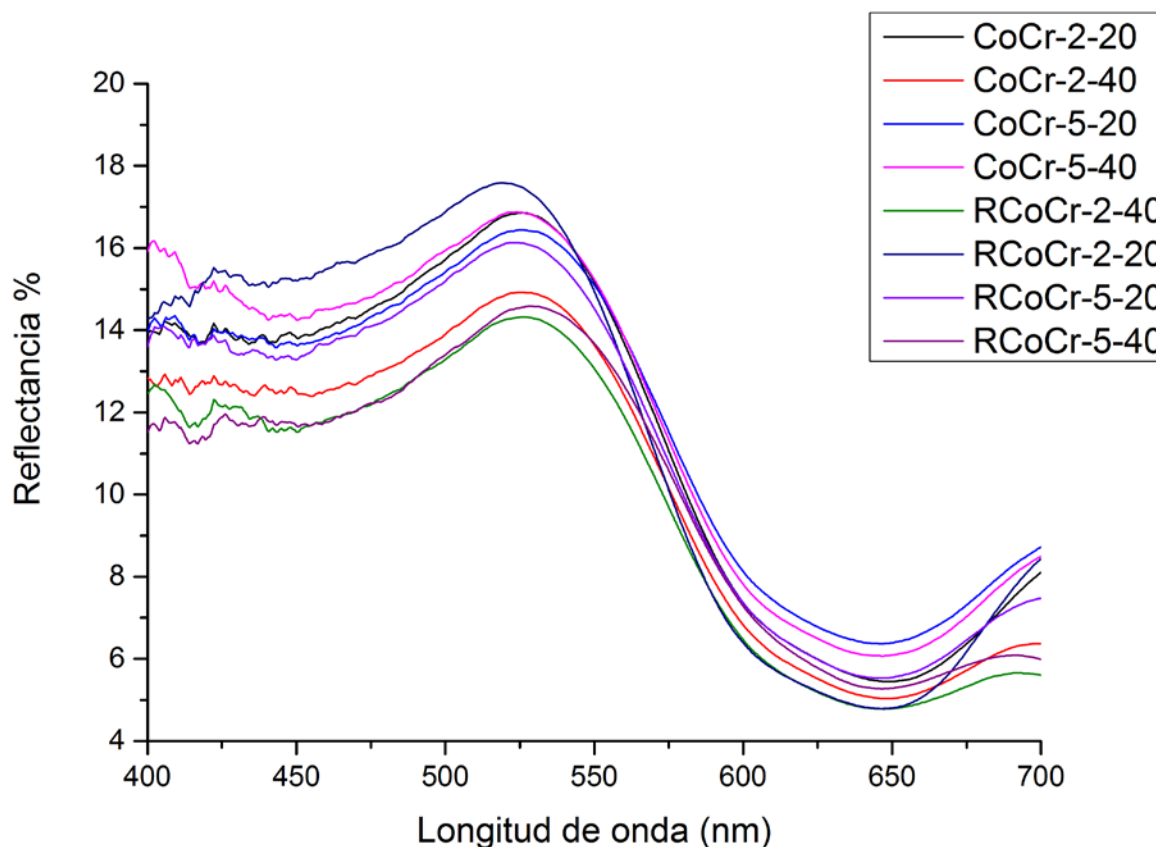


Figura 33. Espectro de reflectancia difusa de CoCr_2O_4 de las muestras calcinadas a 540°C .

En la Figura 34 se hace una comparación entre los espectros de reflectancia realizados bajo las mismas condiciones de procesamiento, donde se puede observar una buena coherencia entre la forma de las bandas en el espectro visible entre 400-700 nm. Además se puede observar que en las 4 gráficas se presenta una pequeña diferencia entre la reflectancia de cada muestra en el rango del infrarrojo cercano, pero este patrón es repetitivo para todas las muestras.

Debido a pequeños desfases entre la reflectancia de las muestras, los valores de las coordenadas colorimétricas utilizados en el análisis estadístico, fueron medidos 5 veces para cada muestra y su valor fue promediado, con el fin de minimizar los errores provenientes de la medición del color en las muestras.

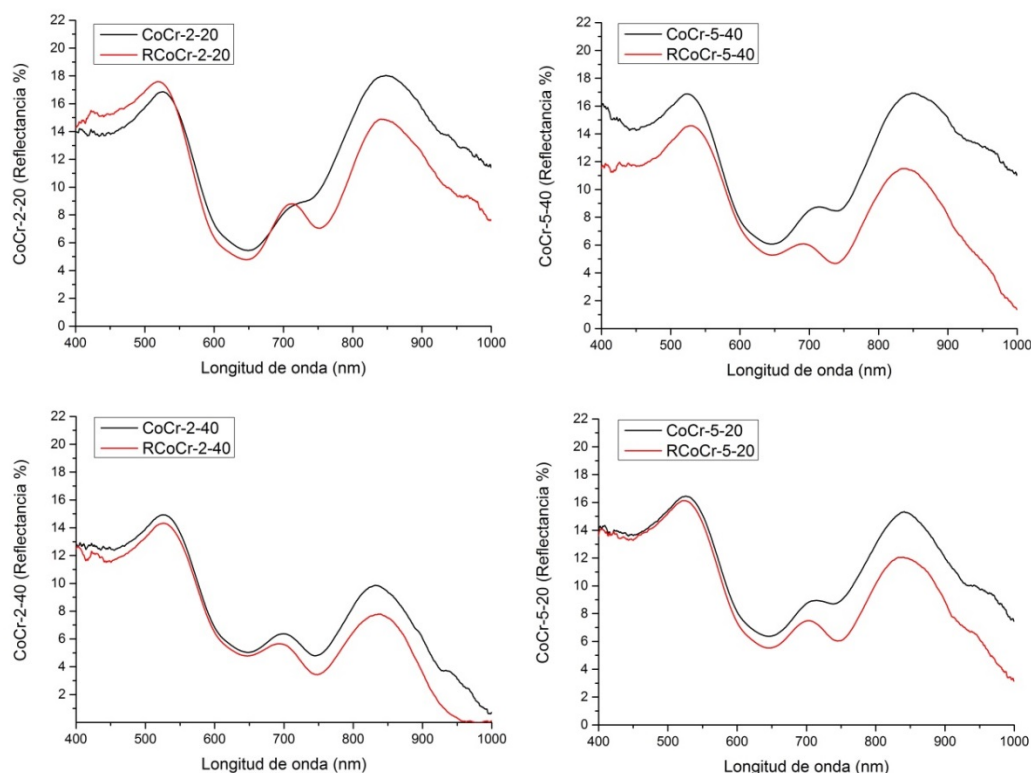


Figura 34. Comparación de las gráficas de reflectancia para cada muestra de CoCr_2O_4 bajo las mismas condiciones de síntesis.

4.2.4. Colorimetría

Las coordenadas colorimétricas de los pigmentos antes y después de la calcinación se presentan en la Tabla 11, además están incluidas las coordenadas del pigmento tradicional. Todos los pigmentos presentaron tonalidades verdes, donde los pigmentos antes de la calcinación pueden verse en la Figura 35 y luego de la calcinación en la Figura 36.

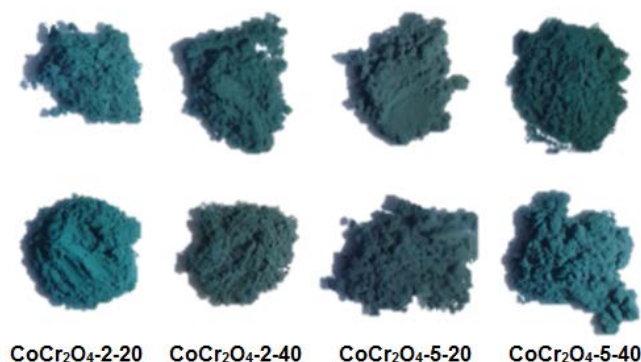


Figura 35. Pigmentos CoCr_2O_4 obtenidos mediante LF-FSP variando las condiciones de síntesis.
Síntesis de pigmentos cerámicos mediante Pirólisis de aerosol con llama

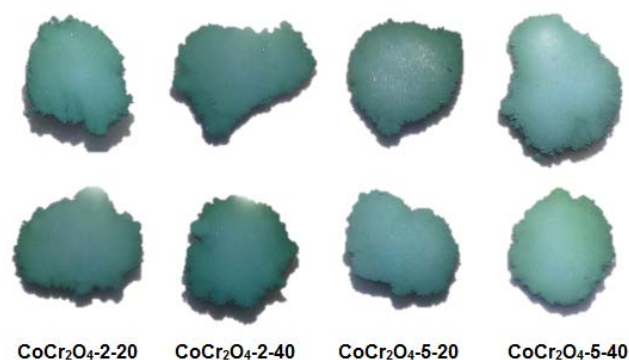


Figura 36. Pigmentos cerámicos CoCr_2O_4 obtenidos mediante LF-FSP y calcinados a 540°C .

En las muestras el cambio en la coordenada L^* , la cual indicada la luminosidad, fue pequeño, sin embargo, las coordenadas b^* y a^* presentaron un cambio significativo en su valor. La coordenada a^* que es la indicadora del color verde, cuando es negativa como en este caso, presenta valores cercanos a -18, mientras que antes de la calcinación eran de -8 aproximadamente, lo cual se traduce en una mayor intensidad de la tonalidad verdosa. Además la coordenada b^* pasó de valores positivos, indicadores del color amarillo, a valores negativos, lo cual indica que se ganó coloración azulada luego de la calcinación.

Tabla 11. Coordenadas colorimétricas del compuesto CoCr_2O_4 antes y después del proceso de calcinación.

Muestra	Muestras LF-FSP				Muestras calcinadas			
Coordenadas	L^*	a^*	b^*	ΔE	L^*	a^*	b^*	ΔE
CoCr-2-20	37.85	-9.08	4.58	39.19	42.58	-19.33	-2.95	46.85
CoCr-2-20R	42.31	-12.92	0.39	44.24	42.20	-20.68	-6.98	47.51
CoCr-2-40	37.09	-5.25	7.33	38.17	40.49	-17.43	-3.11	44.19
CoCr-2-40R	39.91	-7.62	4.92	40.93	39.70	-18.01	-2.55	43.66
CoCr-5-20	42.73	-0.36	9.67	43.81	42.71	-16.50	-2.56	45.86
CoCr-5-20R	38.27	0.04	9.35	39.40	41.93	-17.96	-3.54	45.75
CoCr-5-40	40.31	-8.03	4.58	41.36	42.84	-17.32	-4.21	46.40
CoCr-5-40R	41.58	-8.45	4.63	42.68	40.55	-17.22	-0.80	44.06
Tradicional cerámico								
Coordenadas	L^*	a^*	b^*	ΔE				
	30,845	-12,185	5,478	33.61				

En la Figura 37 se puede apreciar gráficamente la variación de las coordenadas colorimétricas para cada compuesto, en la cual se puede observar una buena correlación entre las coordenadas de los pigmentos realizados bajo las mismas condiciones luego del proceso de calcinación. No obstante, los pigmentos antes

Síntesis de pigmentos cerámicos mediante Pirólisis de aerosol con llama

de la calcinación muestran resultados diferentes entre punto y punto, lo cual como ya se mencionó puede deberse a la presencia de material orgánico en el pigmento.

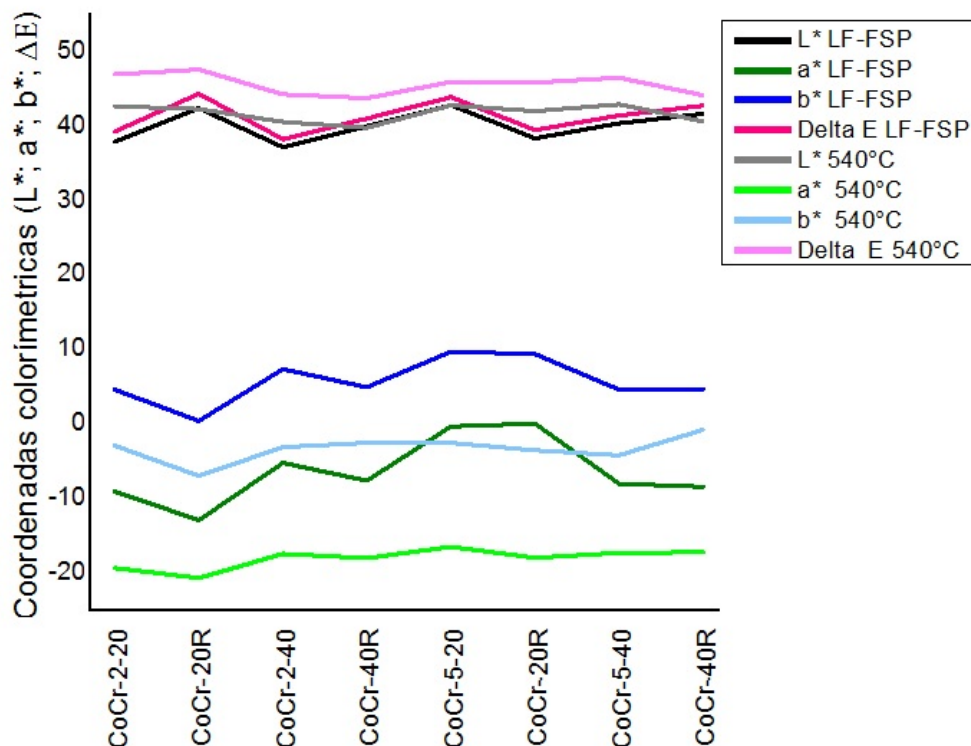


Figura 37. Variación de las coordenadas colorimétricas para el compuesto CoCr_2O_4 , realizado bajo diferentes condiciones de síntesis.

4.2.5. Influencia de las variables del proceso sobre el tamaño de partícula y la reflectancia

Con el fin de realizar un sondeo exploratorio de la influencia de algunas variables del proceso sobre el producto, se identificaron dos variables que se pudieran controlar durante el proceso de síntesis, bajo las condiciones de trabajo planteadas. Después de realizar diversos experimentos, se escogieron la presión del gas de dispersión (PD) y la concentración de la solución precursora (CS) como factores del proceso.

Como variable respuesta se consideraron las coordenadas colorimétrica L^* , a^* , b^* y el valor ΔE , obtenido a partir de las coordenadas colorimétricas de los pigmentos. Estos valores fueron medidos 5 veces para cada pigmento con el fin de minimizar los errores por la variabilidad de la medida implícita al equipo de medición. La Ecuación 1 muestra el cálculo de ΔE a partir de las coordenadas

Resultados y Discusión

$L^*a^*b^*$, donde los valores L_1^*, a_1^*, b_1^* corresponden a las coordenadas del blanco de referencia (0,0,0).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

Para analizar la influencia de la presión del gas de dispersión (PD) y de la concentración de la solución (CS) sobre L^* , a^* , b^* y Delta E, se hizo un diseño experimental factorial 2^2 completo con una réplica usando un nivel de relevancia o significancia α de 0.05. Para la ejecución de los experimentos se utilizó la matriz de experimentos mostrada en la Tabla 5, la cual fue aleatorizada usando el software Minitab®, para evitar sesgos en el diseño. En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos para cada corrida experimental.

Tabla 12. Tabla de resultados para las corridas experimentales del diseño.

Nomenclatura	Presión del gas de dispersión	Concentración de la solución	ΔE	L^*	a^*	b^*
CoCr-5-40	40	5	38.49	35.14	-15.67	0.29
CoCr-2-40	40	2	38.95	34.73	-17.62	-0.17
CoCr-5-20	20	5	40.76	37.47	-15.72	-3.22
CoCr-5-20R	20	5	39.74	36.56	-15.56	-0.68
CoCr-2-20	20	2	40.88	36.22	-18.85	-1.83
CoCr-5-40R	40	5	39.08	35.63	-15.81	-2.69
CoCr-2-20R	20	2	43.40	38.10	-20.13	-5.05
CoCr-2-40R	40	2	37.92	33.76	-17.23	-0.90

Los resultados del análisis de varianza ANOVA para la regresión factorial fueron arrojados por el software Minitab 16® los cuales son mostrados en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados del Análisis de varianza ANOVA.

Factor	Valor P			
	ΔE	L^*	a^*	b^*
Presión del gas de dispersión (PD)	0,025	0,018	0,045	0,227
Concentración de la solución (CS)	0,206	0,449	0,001	0,763
Interacción Presión del gas de dispersión* Concentración de la solución	0,206	0,335	0,034	0,448
R-cuadrado	79,44%	80,77%	95,48%	41,49%

La Figura 38 muestra la gráfica de efectos principales para ΔE , donde se pueden observar las líneas que conectan las medias de las respuestas para ΔE bajo las condiciones de los factores PD y CS. La pendiente de ambas líneas fue negativa entre el nivel bajo y alto de cada variable, indicando que existen un efecto de las variables sobre el valor Delta E, sin embargo el efecto de la variable CS es menor, ya que la pendiente es pequeña.

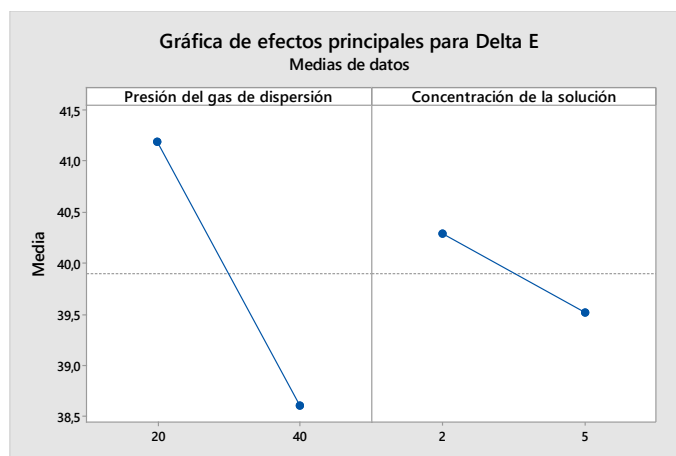


Figura 38. Gráfica de efectos principales para ΔE .

La Figura 39 muestra los efectos simples de las variables presión del gas de dispersión (PD) y concentración de la solución (CS). La Figura 39(a) muestra el efecto simple de la variable independiente PD cuando se encuentra condicionado a los valores de la variable independiente CS, donde las pendientes de los efectos simples son negativas, indicando que los valores de la variable respuesta ΔE disminuyen con el cambio de presión de 20 psi a 40 psi. Debido a que las líneas se encuentran cercanas verticalmente, se puede concluir que hay un bajo efecto de la variable condicionante CS.

Como puntos de interés en la gráfica, se encuentran la vertical sobre 20 psi, donde los puntos se encuentran distantes, lo cual indica que la interacción entre las variables PD y CS en ese punto es más significativa, al hacer que los valores ΔE tengan cambios más apreciables. Otro punto de interés es la intersección entre la línea de 2% y 5% cercana a un valor de presión inferior a 40 psi, lo cual indica que cerca de esos valores de presión, la interacción entre las variables tiende a un punto de equilibrio, en el cual la respuesta ΔE del sistema será igual independiente de los valores que tome la concentración, mientras que en los puntos ubicados sobre 40 psi la diferencia es pequeña, lo cual quiere decir que la interacción entre PD y CS bajo esos valores no es significativa.

En la Figura 39 (b), se observa el efecto simple de la variable independiente CS cuando PD actúa como variable independiente condicionante. En esta gráfica las pendientes de los efectos simples tienen signos contrarios (20 psi pendiente negativa, 40 psi pendiente positiva), por lo tanto el efecto principal de la concentración no es indicativo de los efectos simples del sistema. Analizando los efectos simples por separado, se puede observar que para una presión de 20 psi, la concentración de la solución hace disminuir ΔE al pasar de valores de 2% a 5%, mientras que para una presión de 40 psi ocurre lo contrario. No obstante, los cambios de ΔE para 40 psi son menos apreciables. En esta figura, la distancia vertical entre las líneas de 20 psi y 40 psi, indican que hay un fuerte efecto de la variable condicionante PD, donde la distancia entre las verticales trazadas en los puntos 2% y 5%, muestran que hay una interacción fuerte debida a la PD, que es mayor cuando la concentración es del 2%.

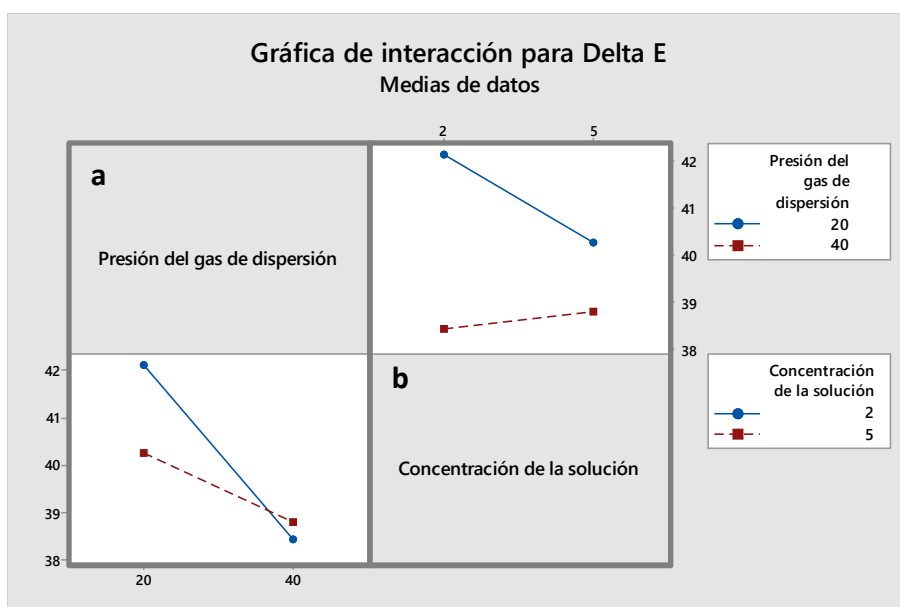


Figura 39. Gráfica de interacción para ΔE .

Aunque las gráficas de efectos e interacciones muestran un efecto sobre la variable respuesta, el diagrama de Pareto de efectos estandarizados presentado en la Figura 40 muestra que las variables “Concentración de la solución” y la interacción, no alcanzan el nivel de significancia para un $\alpha=0.05$, mientras que la variable “Presión del gas de dispersión” si superó la línea de referencia, por lo cual esta variable es significativa en el nivel de $\alpha=0.05$.

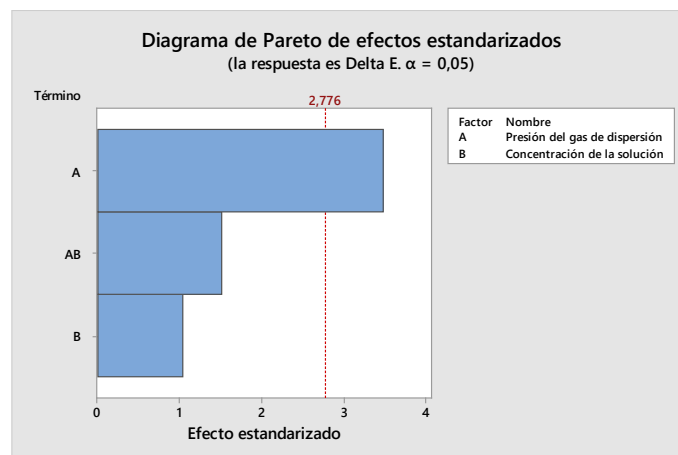


Figura 40. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

En la Figura 41 se muestra la gráfica de residuos para Delta E, la cual contiene 4 gráficas. La gráfica de probabilidad normal, presenta una línea recta con una pequeña desviación de dos puntos, lo cual indica que los residuos se distribuyen normalmente y por tanto no hay irregularidades en el sistema. En cuanto al histograma, presenta una forma simétrica, indicando también que no hay valores atípicos o irregularidades en el diseño. La gráfica de residuos frente a valores ajustados muestra una varianza no constante, los cuales están dispersos en torno a cero y finalmente la gráfica de residuos no muestra un patrón de comportamiento. Con estos resultados se puede concluir que el diseño cumple los criterios de normalidad y la independencia entre los factores.

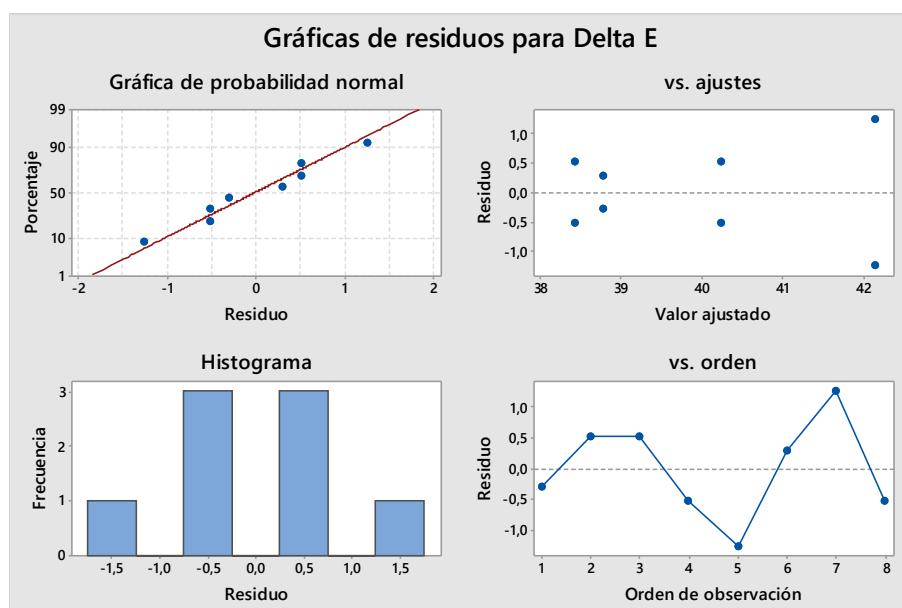


Figura 41. Gráfica de residuos para ΔE

En la Figura 42 se observan las gráficas de efectos principales para la variable respuesta luminosidad L^* . En la gráfica, se puede observar que la línea de PD es muy pendiente, lo cual indica que tiene un efecto significativo en la variación de la luminosidad del pigmento, haciéndose más opaco con el aumento de la presión, no obstante, el efecto de la CS es poco significativo ya que la pendiente entre las medias de las respuestas es pequeña.

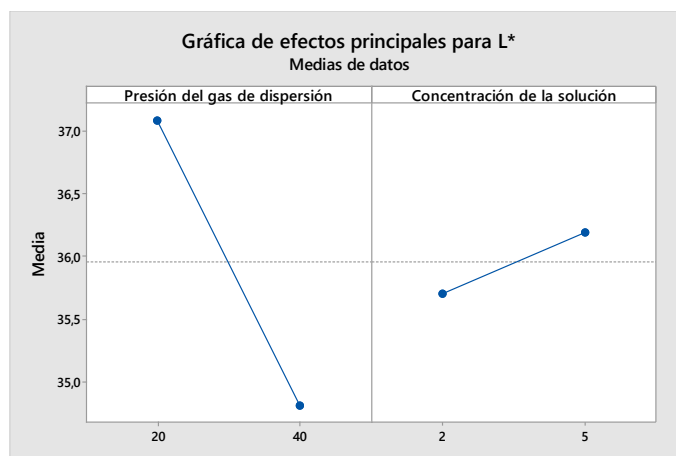


Figura 42. Gráfica de efectos principales para la luminosidad L^* .

La Figura 43 muestra los efectos simples de las variables PD y CS sobre la respuesta L^* . La Figura 43(a) muestra el efecto simple de la variable independiente PD condicionada a los valores de la variable independiente CS, donde las pendientes de los efectos simples son negativas, indicando que los valores de la luminosidad L^* disminuyen con el aumento de la presión. De forma similar a la respuesta ΔE , las líneas se encuentran cercanas verticalmente, lo cual indica que la variable condicionante CS tiene poco efecto sobre la luminosidad.

Analizando la vertical sobre una presión de 20 psi, se observa que los puntos para CS se encuentran muy cercanos, lo cual indica que la interacción de los factores bajo esa presión, son poco significativos. Cerca de 20 psi se encuentra una intersección entre las líneas de 2% y 5%, mostrando un punto de equilibrio, donde la respuesta es independiente de los valores de concentración del sistema. A medida que la presión aumenta las líneas se alejan, indicando que la interacción entre las variables PD y CS se hace más significativa.

El efecto simple de la variable independiente CS cuando PD actúa como variable independiente condicionante se muestra en la Figura 43 (b). En esta figura las pendientes de los efectos simples tienen signos contrarios (20 psi pendiente negativa, 40 psi pendiente positiva), por lo tanto el efecto principal de la concentración no es indicativo de los efectos simples del sistema. Los efectos simples por separado muestran que para una presión de 20 psi la variable CS no

Resultados y Discusión

tiene un efecto apreciable sobre la L^* , mientras que a una presión de 40 psi la luminosidad aumenta con el aumento de la CS. La distancia vertical entre las líneas de 20 psi y 40 psi indican la variable condicionante PD tiene un efecto significativo sobre la respuesta, lo cual ya había sido observado en la Figura 43(a).

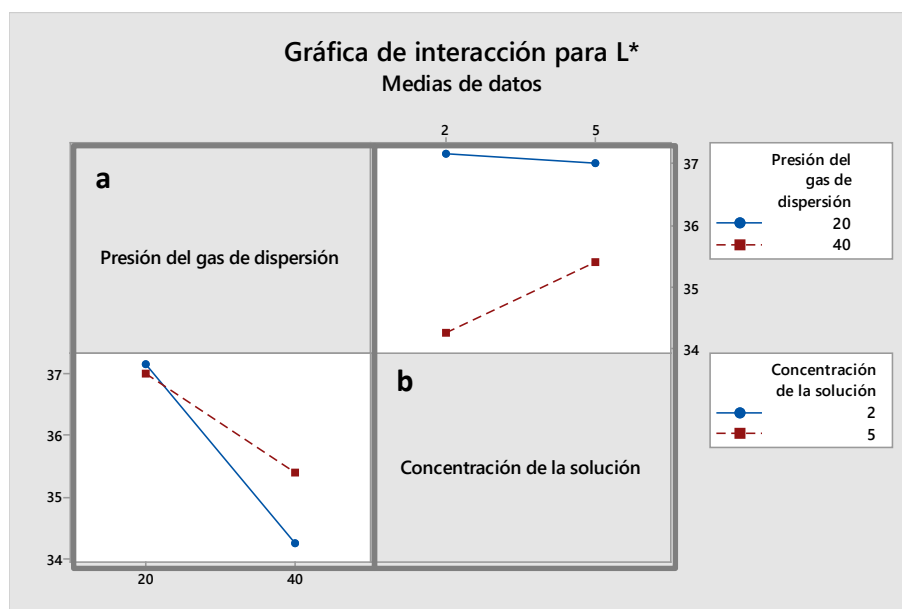


Figura 43. Gráficas de interacción para L^* .

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la luminosidad L^* mostrada en la Figura 44, muestra que PD superó la línea de referencia, lo cual indica que esta variable es significativa en el nivel de $\alpha=0.05$. De forma similar al comportamiento de ΔE , la interacción entre las variables PD y CS no presenta efectos significativos sobre la luminosidad de acuerdo al nivel de significancia determinado en el diseño.

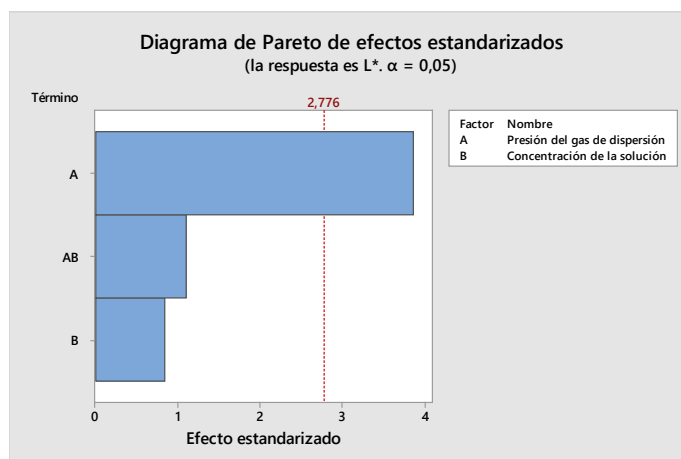


Figura 44. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la luminosidad L^* .

En la Figura 45 se muestra la gráfica de residuos para L^* , la cual contiene 4 gráficas. La gráfica de probabilidad normal, presenta una línea recta con una pequeña desviación de dos puntos, lo cual indica que los residuos se distribuyen normalmente y por tanto no hay irregularidades en el sistema. En cuanto al histograma presenta una forma simétrica, lo cual dice que no hay valores atípicos o irregularidades en el diseño. La gráfica de residuos frente a valores ajustados muestra una varianza no constante, los cuales están dispersos en torno a cero y finalmente la gráfica de residuos no muestra un patrón de comportamiento. Con estos resultados se puede concluir que el diseño cumple los criterios de normalidad y la independencia entre los factores.

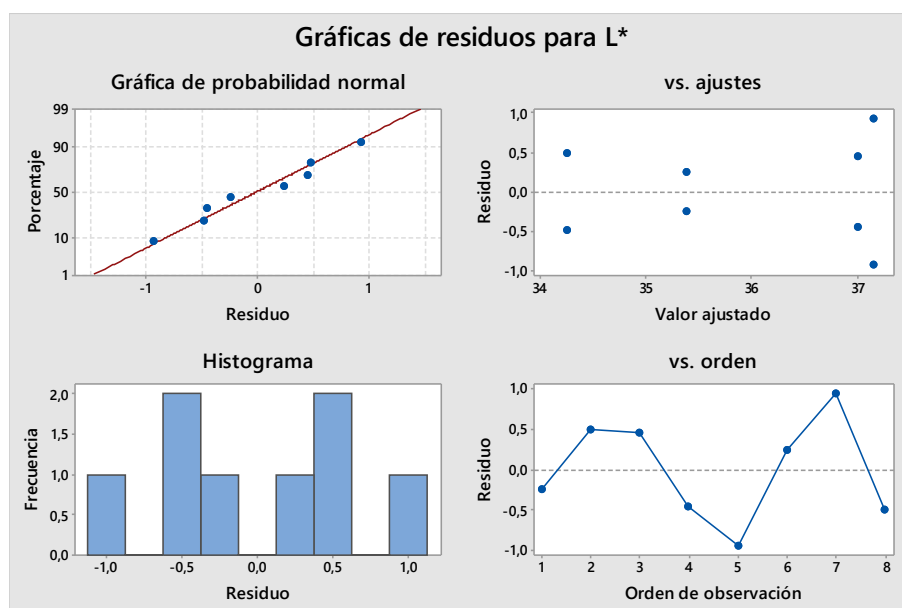


Figura 45. Gráfica de residuos para L^* .

La Figura 46 muestra las gráficas de efectos principales para la coordenada a^* como variable respuesta. En la gráfica, se observa que las líneas PD y CS tienen pendientes positivas, donde CS tiene una mayor inclinación, indicando que CS tiene un efecto mayor sobre la variable respuesta a^* .

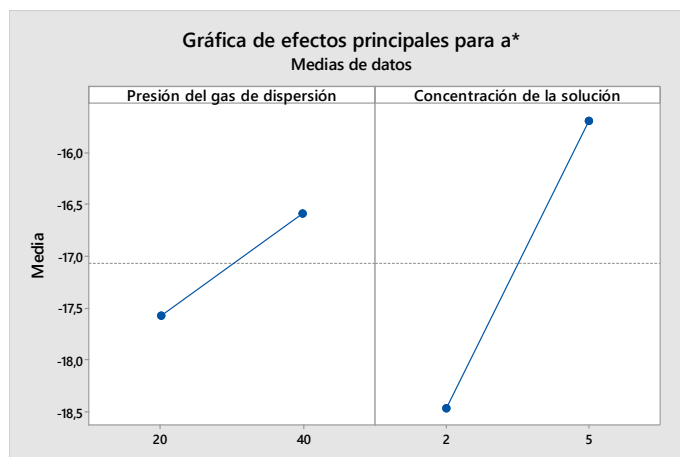


Figura 46. Gráficas de efectos principales para la coordenada a^* .

La Figura 47 muestra los efectos simples de las variables PD y CS sobre la respuesta a^* . La Figura 47 (a) muestra el efecto simple de la variable independiente PD condicionada a los valores de la variable independiente CS, donde la pendiente de la línea de 5% es aproximadamente cero por lo cual su efecto es casi nulo sobre a^* , y la pendiente de 2% es positiva, lo cual indica que los valores de la coordenada a^* , se hacen menos negativos con el aumento de la presión. Debido a la distancia vertical entre ambas líneas, se observa que la variable condicionante CS tiene un efecto sobre la coordenada colorimétrica a^* .

La distancia entre los puntos sobre las verticales a las presiones de 20 psi y 40 psi es amplia, lo cual indica que la interacción de los factores a ambas presiones es significativa, siendo superior a 20 psi.

El efecto simple de la variable independiente CS cuando PD actúa como variable independiente condicionante se muestra en la Figura 47 (b). En esta figura las pendientes de los efectos simples son positivas. Según esto, a medida que la concentración aumenta, la coordenada a^* se hace menos negativa en ambas presiones, con un cambio mayor para una PD de 20 psi.

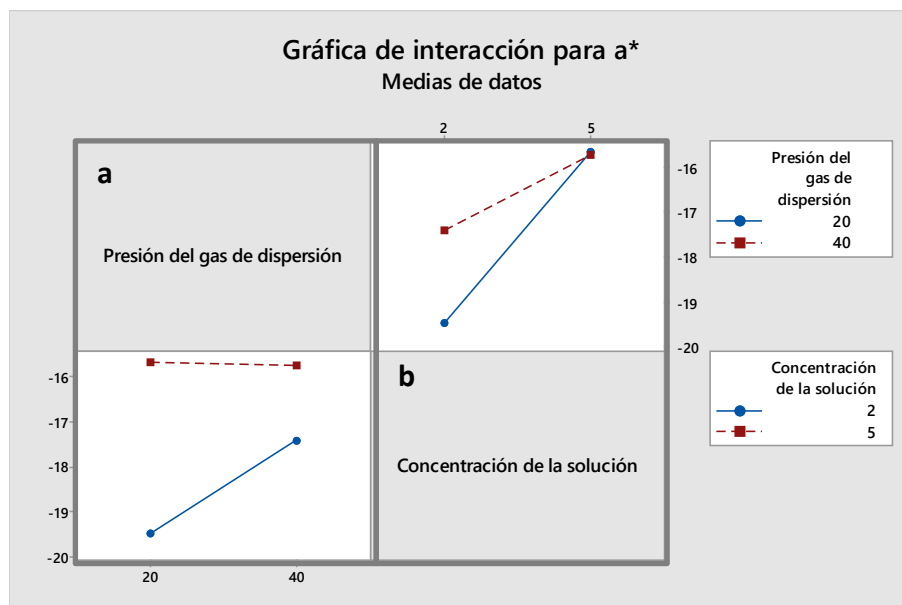


Figura 47. Gráficas de interacción para a*.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados para a* de la Figura 48, muestra que las variables PD y CS y la interacción PD-CS superaron la línea de referencia, lo cual indica que esas variables son significativas en el nivel de $\alpha=0.05$.

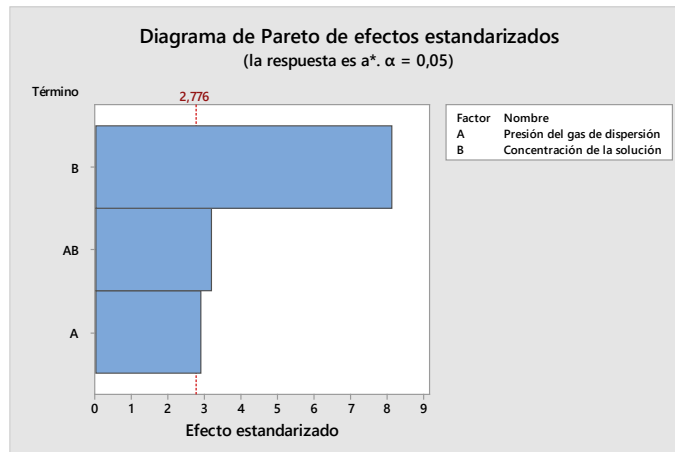


Figura 48. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para a*

En la Figura 49 se muestra la gráfica de residuos para a*, la cual contiene 4 gráficas. La gráfica de probabilidad normal, presenta una línea recta con una pequeña desviación de dos puntos, lo cual indica que los residuos se distribuyen normalmente y por tanto no hay irregularidades en el sistema. En cuanto al histograma presenta una forma simétrica, lo cual también dice que no hay valores atípicos o irregularidades en el diseño. La gráfica de residuos frente a valores ajustados muestra una varianza no constante, los cuales están dispersos en torno

Resultados y Discusión

a cero y finalmente la gráfica de residuos no muestra un patrón de comportamiento. Con estos resultados se puede concluir que el diseño cumple los criterios de normalidad y la independencia entre los factores.

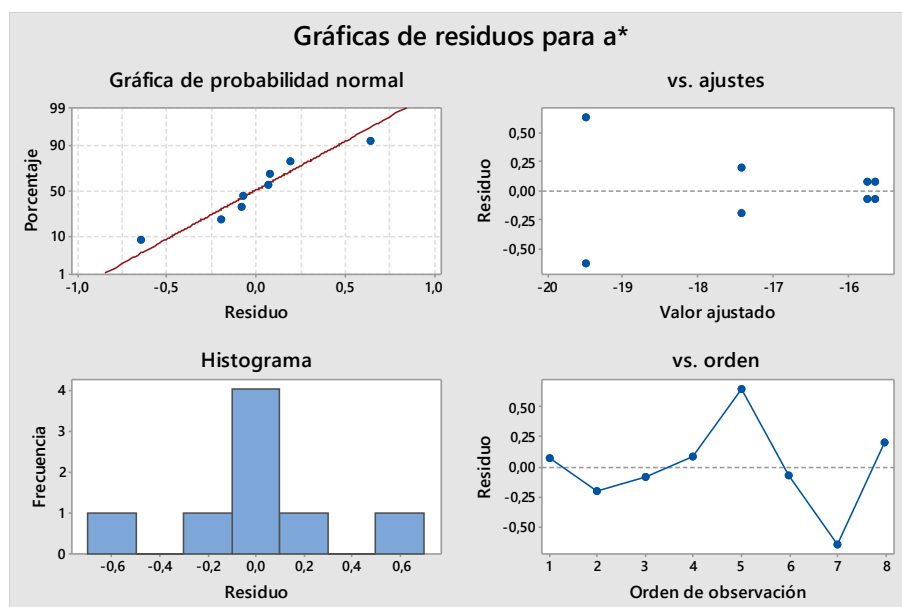


Figura 49. Gráfica de residuos para a^*

La Figura 50 muestra la gráfica de efectos principales para b^* , donde se pueden observar las líneas que conectan las medias de las respuestas. La pendiente de ambas líneas es positiva entre el nivel bajo y alto de cada variable, indicando que existen un efecto de las variables sobre la coordenada b^* , no obstante el efecto de la variable CS es menor, debido a la baja inclinación de la pendiente.

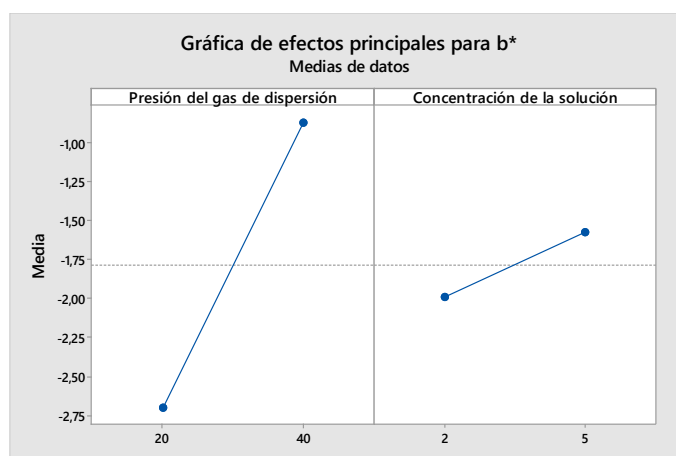


Figura 50. Gráfica de efectos principales para b^* .

La Figura 51 muestra los efectos simples de las variables PD y CS sobre la respuesta b^* . La Figura 51(a) muestra el efecto simple de la variable *Síntesis de pigmentos cerámicos mediante Pirólisis de aerosol con llama*

independiente PD condicionada a los valores de la variable independiente CS, donde las pendientes de los efectos simples se cruzan y tienen la misma dirección. Los efectos simples muestran que a medida que la presión aumenta, b^* se hace menos negativa acercándose a valores de cero. Debido a la cercanía de las líneas, se dice que la variable condicionante CS no tiene un efecto sobre la b^* .

El efecto simple de la variable independiente CS cuando PD actúa como variable independiente condicionante se muestra en la Figura 51 (b). Se puede observar que las pendientes de los efectos simples tienen signos contrarios (20 psi pendiente positiva, 40 psi pendiente negativa), por lo tanto el efecto principal de la concentración no es indicativo de los efectos simples del sistema. Los efectos simples por separado muestran que para una presión de 20 psi, el aumento en CS genera un aumento en b^* , mientras que para 40 psi, el valor de b^* se hace mas negativo con el aumento en la CS.

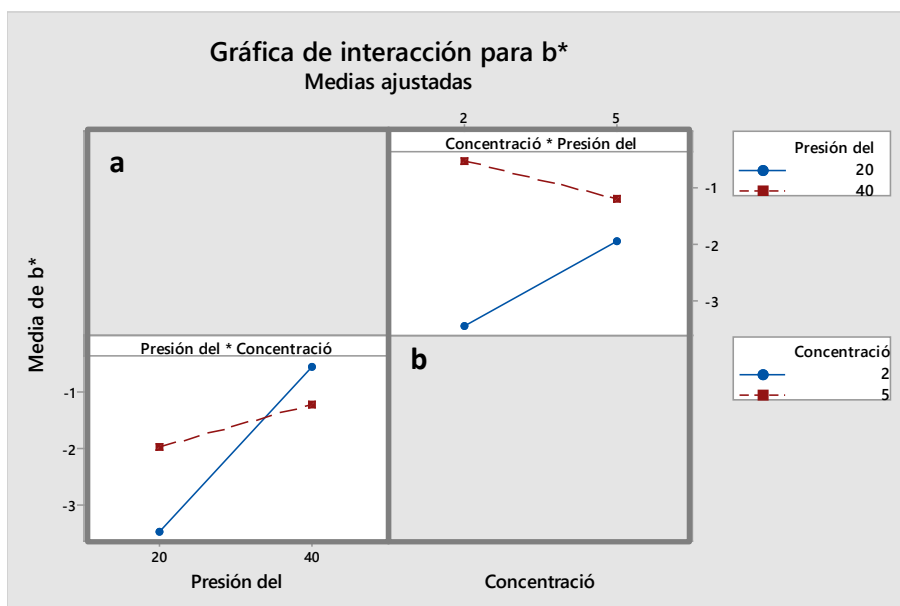


Figura 51. Gráficas de interacción para b^* .

A pesar de los resultados expuestos en la gráfica de interacción, el diagrama de Pareto de efectos estandarizados para b^* de la Figura 52, muestra que ninguna de las variables e interacción son significativas en el nivel de $\alpha=0.05$.

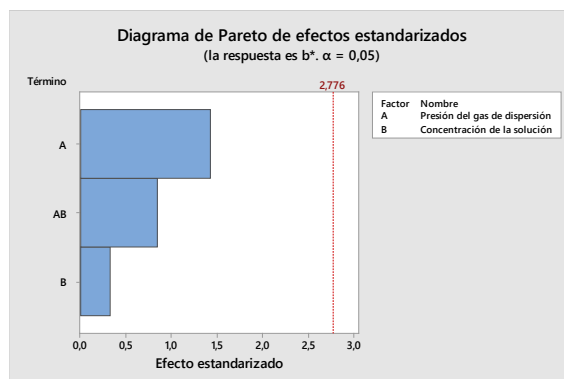


Figura 52. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para b^* .

En la Figura 53 se muestra la gráfica de residuos para b^* , la cual contiene 4 gráficas donde se cumplen los criterios de normalidad y la independencia entre los factores.

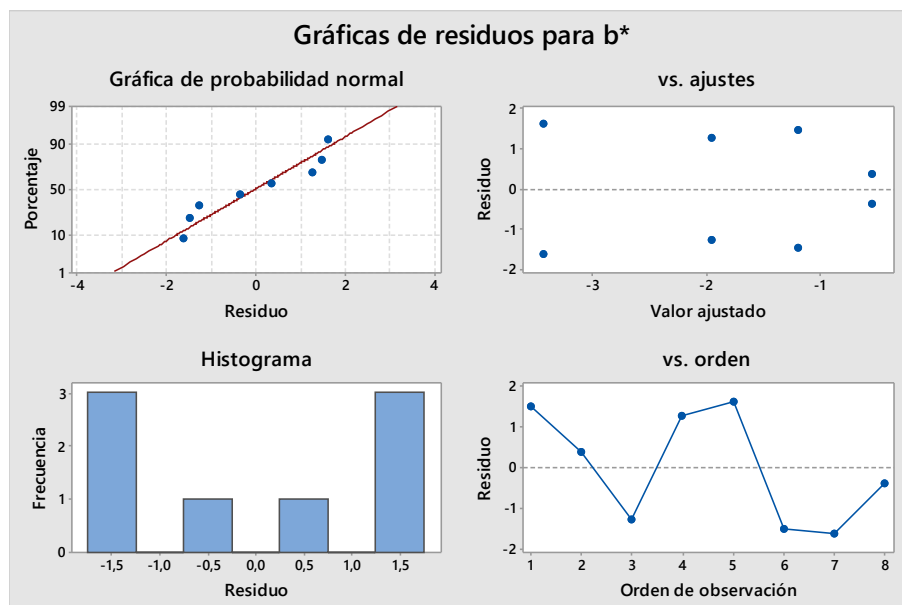


Figura 53. Gráfica de residuos para b^* .

Del análisis estadístico para las cuatro variables respuesta L^* , a^* , b^* y ΔE , se pudo determinar que para obtener pigmentos con coloraciones más intensas y brillantes es recomendable utilizar presiones de dispersión bajas, 20 psi, mientras que utilizando presiones de dispersión altas, 40psi, se obtienen pigmentos de coloración más opacas. Estos resultados no indican una condición de trabajo que sea inadecuada o adecuada, ya que las características del color para un pigmento están fuertemente ligadas a la aplicación y subjetividad de quien lo aplique. No obstante, en la búsqueda de tonalidades más intensas se puede decir que es

recomendable usar presiones de dispersión bajas cuando se trabaja con el método LF-FSP.

Estos resultados se deben a que a mayores presiones en el aire de dispersión se da la formación de gotas más finas, las cuales se pueden evaporar más fácilmente en la llama o reaccionar en la llama, dando lugar a partículas más pequeñas y definidas. En el caso contrario, las partículas son más grandes, y como resultado, la interacción con la luz es diferente. Entre más pequeñas son las partículas el color presenta una mayor reflectancia.

4.3. Estructura espinela $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

En ésta sesión se realiza un análisis de los resultados obtenidos luego de la caracterización de los productos de reacción para el sistema zinc, cobalto aluminio, mediante el método no convencional de Pirólisis de aerosol con llama con alimentación en fase líquida, usando una metodología estándar utilizada en el Laboratorio de Materials Science de la Universidad de Michigan.

4.3.1. Síntesis de precursores metalorgánicos

Para la síntesis de los precursores metalorgánicos se adicionó una cantidad estequiométrica del compuesto de partida que contenía el ión metálico, con un exceso de un compuesto orgánico anhídrido y ácido en un matraz de fondo redondo de tres bocas, conectado a una corriente de nitrógeno y una cabeza fija. La solución resultante fue calentada a una temperatura ligeramente mayor a la temperatura de ebullición de los compuestos orgánicos por 12 h con agitación constante, y como resultado se dio lugar a la formación de los compuestos metalorgánicos y a la destilación de agua, ácido, anhídrido y la remoción nitrógeno. El producto en el matraz se lavó, secó y trituro hasta obtener un polvo fino del precursor, tal como se muestra en la Figura 54.



Figura 54. Síntesis, lavado y secado del precursor Propionato de cobalto.

En la Tabla 14 se muestran las condiciones a las cuales se realizaron los precursores metalorgánicos necesarios para la síntesis del sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. Además se muestran las cantidades estequiométricas calculadas para cada una de las reacciones, teniendo un exceso de ácido y anhídrido en cada uno de los procesos.

Tabla 14. Condiciones de preparación de los precursores metalorgánicos.

Compuestos de partida	Precursor metalorgánico	
	Isobutirato de zinc ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2$)	Propionato de cobalto $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2$
Carbonato de cobalto (g)	132.16	
Anhídrido propiónico (g)	240	
Ácido propiónico (g)	444.53	
zinc carbonato básico (g)		109.7
ácido isobutírico (g)		317.19
anhídrido isobutírico (g)		189.84
Temperatura de reacción (°C)	135	140

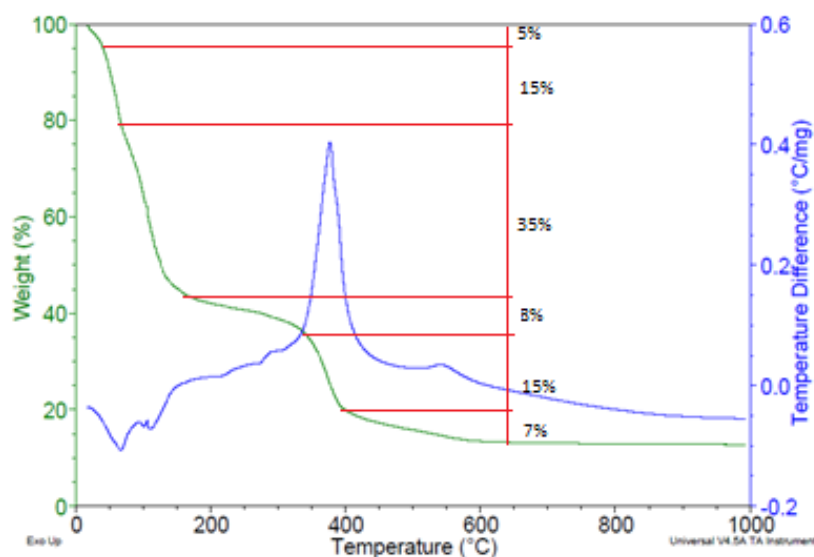
El rendimiento cerámico de los compuestos metalorgánicos mostrado en la Tabla 15, se determinó mediante un análisis termogravimétrico, presentado en la Figura 55 para el alumatrane, en la Figura 56 para el propionato de cobalto y en la Figura 57 para el isobutirato de zinc y el DRX para el isobutirato de zinc de la Figura 58.

Síntesis de pigmentos cerámicos mediante Pirólisis de aerosol con llama

Tabla 15. Rendimiento cerámico de los compuestos metalorgánicos.

Precursor metalorgánico	Rendimiento cerámico experimental (%)	Rendimiento cerámico teórico (%)
Alumatrane $N(CH_2CH_2O)_3Al$	10.2	58.8
Propionato de cobalto $Co(O_2CCH_2CH_3)_2$	29.46	36
Isobutirato de zinc $(Zn(O_2CCH_2CH_3)_2)$	22.4	34

El análisis termogravimétrico para el alumatrane, mostrado en la Figura 55 presenta 7 regiones de pérdida de peso, donde aproximadamente el 20% de pérdida de peso corresponde a la liberación de hidrógenos y oxígenos. La segunda gran pérdida del 35% corresponde a los enlaces C-H ligados al átomo de nitrógeno, seguido de una pérdida entre 350-400°C, donde se da una cristalización exotérmica para la formación de $Al(NO_3)_3$ [48]. Finalmente, se presenta una pérdida de masa del 7% correspondiente a la formación de Al_2O_3 , tras la pérdida del nitrógeno.

**Figura 55.** TGA del precursor alumatrane.

El análisis termogravimétrico de la Figura 56 para el propionato de cobalto, muestra cuatro pérdidas de masa, la primera debida a una pérdida de agua correspondiente a un 2% en masa, las dos siguientes de aproximadamente 15.5 % y 50.95% asociadas a la recristalización del ácido propiónico y la descomposición de los ligandos del propionato, respectivamente y la última pérdida de masa del

1.9% es asociada a la transformación a Co_3O_4 y la transformación final en CoO a 900°C .

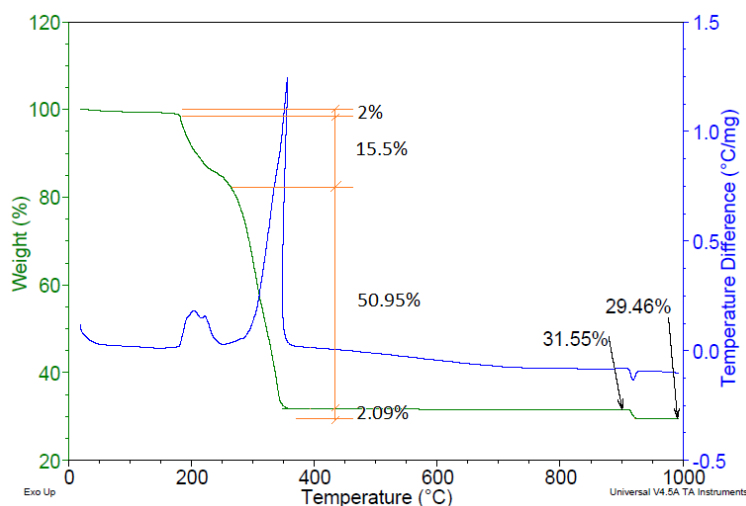


Figura 56. TGA del precursor propionato de cobalto.

El valor del rendimiento cerámico obtenido para el isobutirato de zinc mediante TGA tuvo un valor de 0% a una temperatura de 400°C como se observa en la Figura 57, tras una pérdida casi del 100% del material que dio inicio a una temperatura aproximada de 300°C . Este comportamiento se debe a la sublimación del compuesto metálico, por lo cual se realizó la síntesis con el rendimiento cerámico teórico de 34% y tras identificar el rendimiento real del precursor en la reacción usando como referencia los resultados del DRX se hizo la corrección estequiométrica.

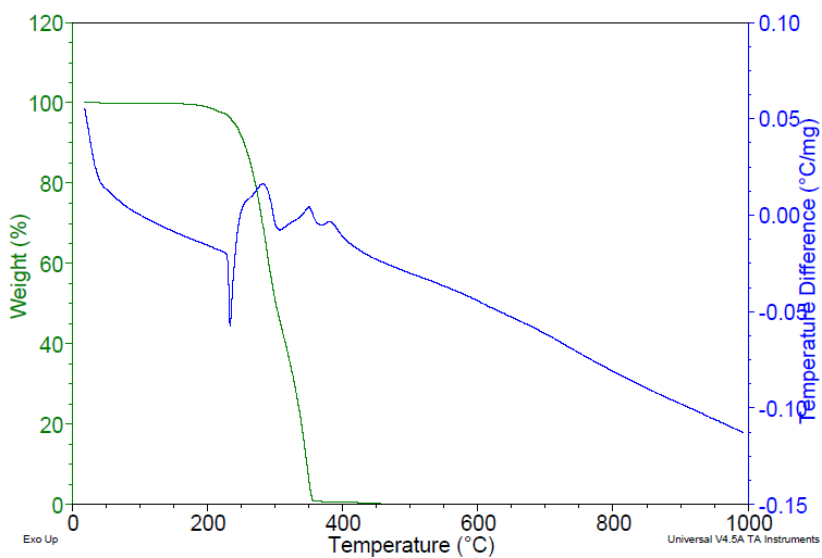


Figura 57. TGA del precursor isobutirato de zinc.

La corrección estequiométrica requirió de la realización de la síntesis de ZnAl_2O_4 con el rendimiento cerámico teórico. La Figura 58 muestra el DRX del aluminato de zinc, en el cual se observa la formación de la fase alúmina equivalente a un 22.4% del material formado, por lo tanto, se realizó la corrección estequiométrica sobre las demás síntesis, evitando la formación de impurezas.

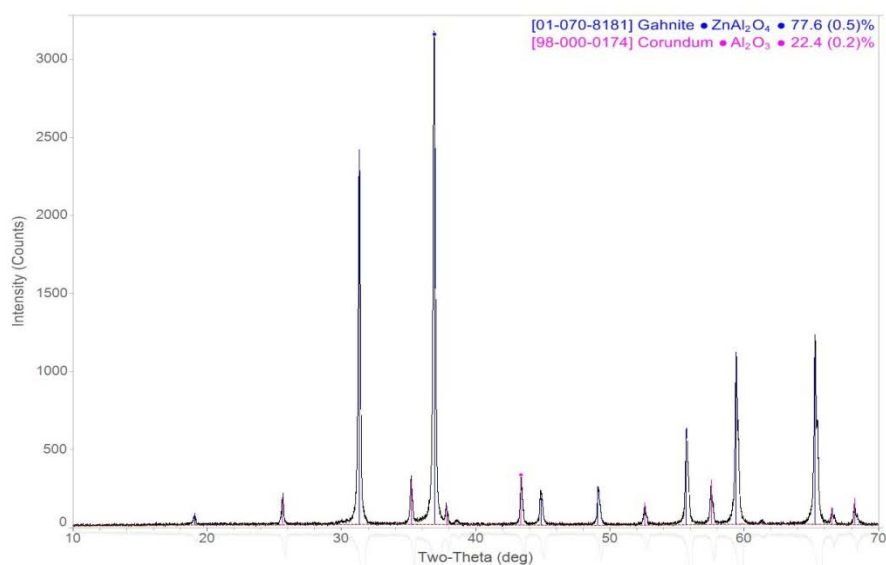


Figura 58. DRX del aluminato de zinc sin correcciones estequiométricas.

4.3.2. Estructura cristalina (DRX)

Inicialmente se realizó la caracterización de la estructura cristalina de los compuestos obtenidos, con el fin de verificar la efectividad del método para producir pigmentos con estequiometrias controladas en sistemas complejos.

En la Figura 59 se muestran los análisis de difracción de rayos X para las muestras del sistema gahnita dopado con cobalto. Estos diagramas se corrigieron con un patrón estándar de silicio metálico de alta pureza (PDF 1-70-5680) con el fin de observar la dislocación de los picos principales de la estructura $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ por efecto de la sustitución del cobalto sobre los sitios del zinc en la estructura espinela.

Se utilizaron los patrones de CoAl_2O_4 con un PDF 4-6-8196 y para el ZnAl_2O_4 de PDF 1-70-8181. En esta figura se puede observar la formación de las fases puras del sistema cerámico propuesto con una muy buena correspondencia de los picos formados con los picos de la base de datos.

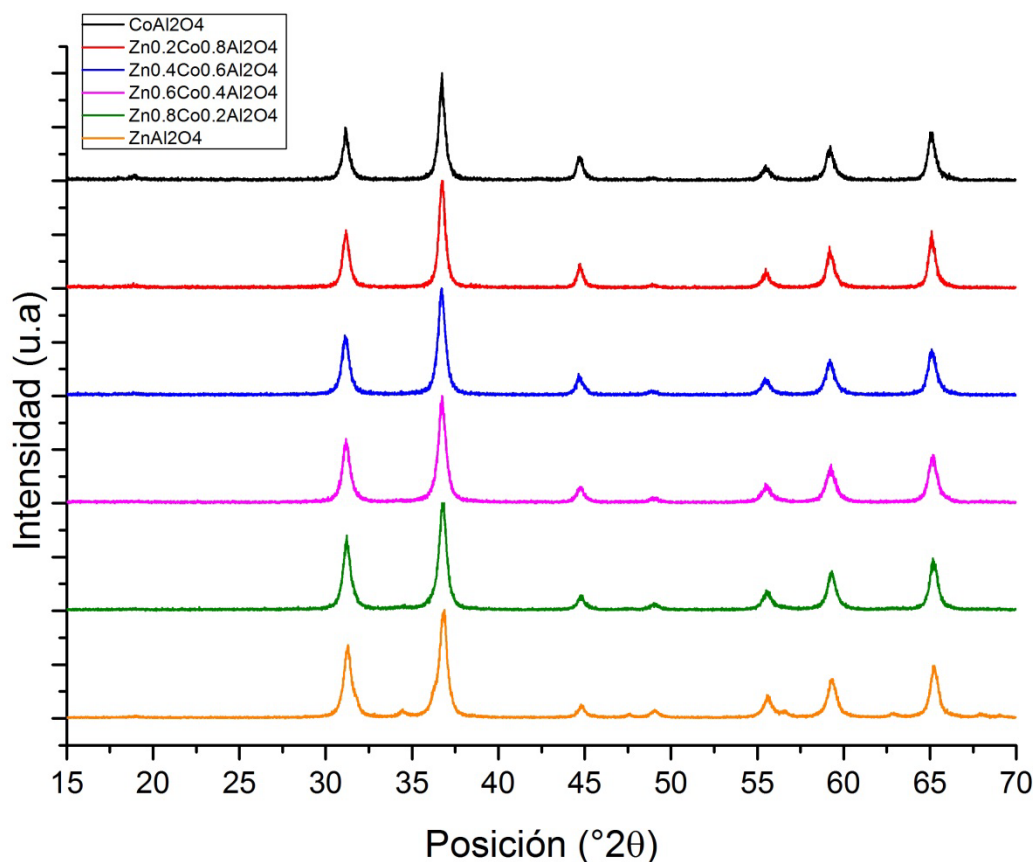


Figura 59. DRX de las muestras con la corrección del estándar de silicio.

Se observa también el incremento del pico ubicado en $2\theta = 45^\circ$ con el incremento de la concentración de cobalto y el decrecimiento del pico de $2\theta = 49^\circ$ el cual posee una mayor intensidad en la estructura gahnita. Además fue posible observar un leve desplazamiento del pico principal de la estructura, ubicado alrededor de $2\theta = 36^\circ$, lo cual se observa con mayor claridad en la Figura 60.

La Figura 60 muestra la dislocación en el pico principal de la estructura entre $2\theta = 36^\circ$ - 37.5° , donde se puede observar el desplazamiento gradual de los picos de derecha a izquierda con el incremento de cobalto. Este comportamiento se atribuye a la sustitución de los átomos de cobalto en los lugares de los átomos de zinc para sitios tetraédricos y octaédricos.

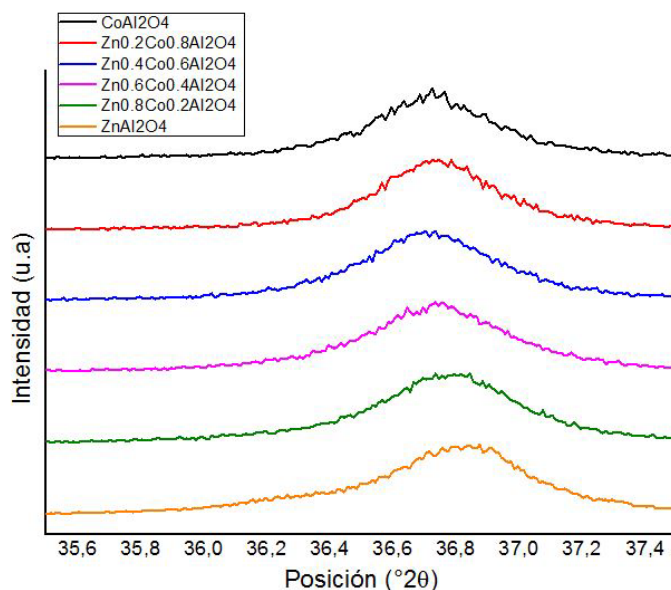


Figura 60. Desplazamiento del pico principal con el aumento de la concentración de cobalto.

Los cambios en el parámetro de red de las muestras en la espinela cúbica se muestran en la Tabla 16. El radio iónico para el cobalto 2+ es de 0.58 Å y de 0.65 Å para el cobalto 3+, mientras que el radio iónico para el zinc tetraédricamente coordinado es de 0.6 Å, por lo cual el incremento de la concentración de cobalto lleva a un incremento no uniforme del parámetro de red. Esto puede ser explicado por la sustitución del cobalto en los sitios tetraédricos pertenecientes al Zinc y a la sustitución de cobalto 3+ en los sitios octaédricos pertenecientes al aluminio, el cual tiene un radio iónico de 0.535 Å menor que el radio iónico del cobalto. Los resultados del FT-IR soportan la presencia de un ligero grado de inversión en la estructura espinela, lo cual se debe a que los sitios octaédricos del aluminio están ocupados por iones de cobalto [76], [77].

Tabla 16. Parámetros de red del sistema $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$.

Muestra	Parámetro de red
CoAl_2O_4	8.09764
$\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.10157
$\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.09721
$\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.09157
$\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.08882
ZnAl_2O_4	8.08723

4.3.3. Estudio microestructural y tamaño de partícula (SEM, TEM, BET)

La Tabla 17 muestra los valores de área superficial (SSA), tamaño promedio de partícula y densidad de las muestras evaluadas. Los valores de densidad teórica se obtuvieron usando el parámetro de red, aplicando la Ecuación 2 donde 8 es el número de moléculas en la estructura espinela, M el peso molecular de las sustancias, N el número de Avogadro y a es el parámetro de red [78]. Además, la densidad se calculó utilizando los valores conocidos de las espinelas sin dopar mediante un método de interpolación de datos usando el software FactSage [79]. Los cambios en los valores de densidad para este sistema se deben al efecto de las vacancias catiónicas en la estructura espinela debido a que el volumen de la celda parece ser menor al ser comparadas con las estructuras sin sustituciones [71].

$$d = \frac{8M}{Na^3} \quad \text{Ecuación 2}$$

El diámetro medio de las partículas obtenido mediante análisis BET se determinó con la Ecuación 3, donde ρ es la densidad teórica de las partículas adquirido mediante FactSage y SSA es el área superficial.

$$d = \frac{6}{\rho \times SSA} \quad \text{Ecuación 3}$$

Se observó que el diámetro de las partículas varía a medida que las concentraciones de zinc cambian. Esto puede ser resultado de las diferencias entre la temperatura de formación de las partículas y de las colisiones entre las partículas fundidas, lo cual lleva a una coalescencia permanente formando partículas de tamaño mayor.

Tabla 17. Análisis BET de tamaños de partícula.

Muestra	SSA (m ² /g)	BET APS (nm)	Densidad por FactSage (g/cm ³)	Densidad por DRX (g/cm ³)
CoAl ₂ O ₄	50	27	4.4009	4.4256
Zn _{0.2} Co _{0.8} Al ₂ O ₄	47	29	4.4427	4.4514
Zn _{0.4} Co _{0.6} Al ₂ O ₄	52	26	4.4846	4.4909
Zn _{0.6} Co _{0.4} Al ₂ O ₄	51	26	4.5275	4.5326
Zn _{0.8} Co _{0.2} Al ₂ O ₄	45	29	4.5736	4.5696
ZnAl ₂ O ₄	42	31	4.6400	4.6047

Resultados y Discusión

Las imágenes de TEM se realizaron para la composición $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$. La preparación de la muestra a analizar se realizó tomando 10 mg de $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ la cual se dispersó en etanol mediante ultrasonido. La Figura 61 muestra un panorama general de las partículas obtenidas, donde es posible observar la formación de partículas densas de morfología esférica sin la presencia de aglomerados entre las partículas o la formación de cuellos.

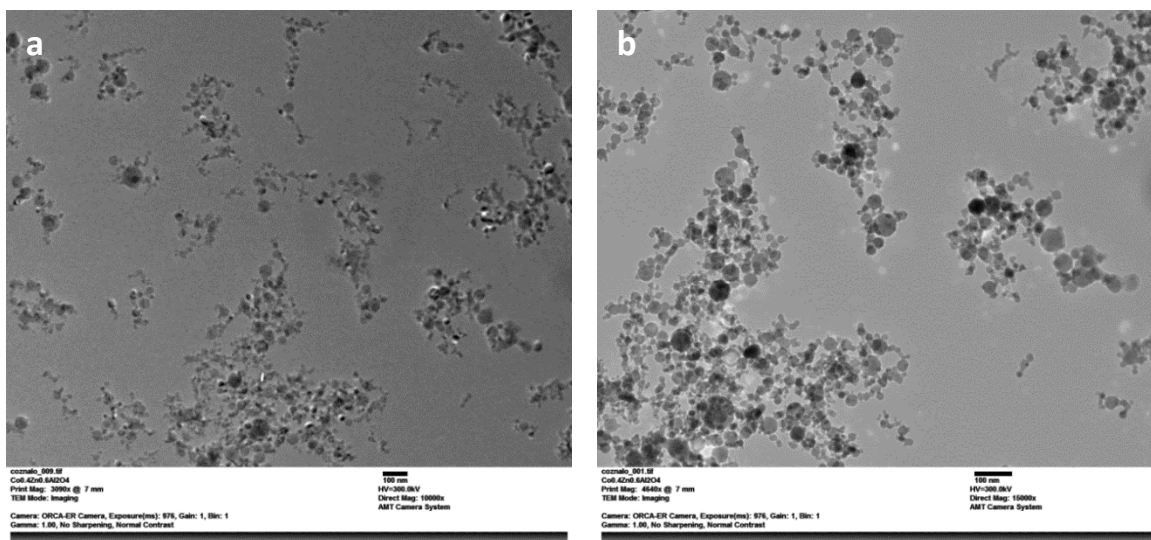


Figura 61. Micrografía TEM para la estructura $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ (a. Micrografía a una magnificación de 10000X; b. Micrografía a una magnificación de 15000X).

Por otro lado, la Figura 62 permite observar un tamaño de partícula en un rango aproximado de 10-40nm. Además en la Figura 62 (a) es posible observar una cristalinidad de las partículas con la formación de partículas hexagonales.

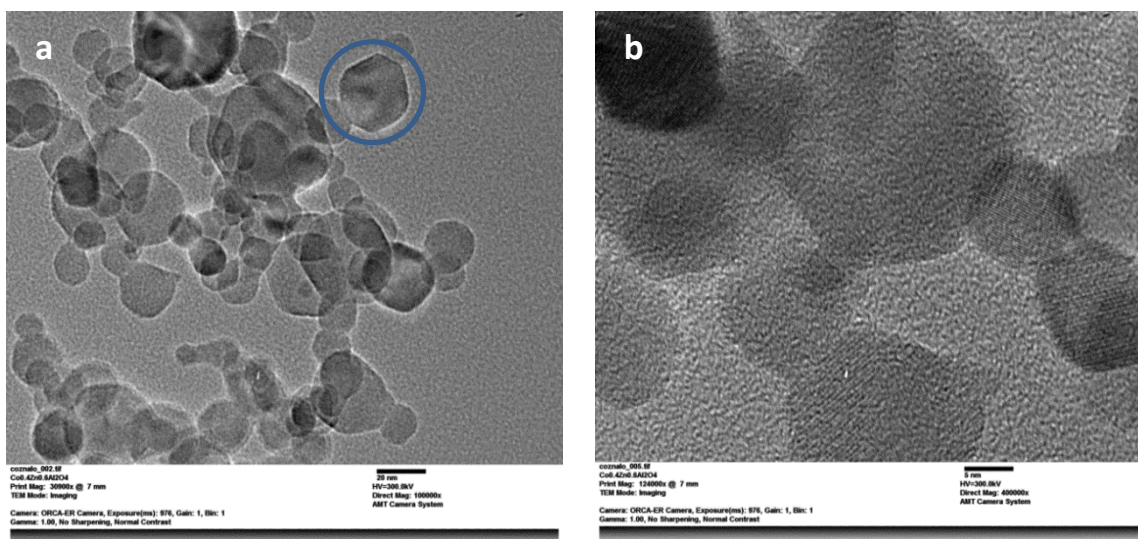


Figura 62. Micrografía TEM para la estructura $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ (a. Micrografía a una magnificación de 100000X; b. Micrografía a una magnificación de 400000X).
Síntesis de pigmentos cerámicos mediante Pirólisis de aerosol con llama

La Figura 63 presenta las imágenes de FE-SEM para las composiciones a. CoAl_2O_4 , b. $\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$, c. $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ d. ZnAl_2O_4 , donde se pueden observar agrupaciones no porosas del pigmento sin la presencia de partículas grandes, lo cual es típico en la síntesis mediante pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida. Además se observa un comportamiento similar entre la formación de todas las muestras, a pesar de los cambios en la composición y la morfología esférica de las partículas se puede apreciar con más claridad.

Con respecto a la imagen presentada en la parte (d) de dicha figura, se puede ver que hay un mayor agrupamiento y agregación de las partículas, con una distribución de tamaños muy uniforme. Esto se debe a la preparación de la muestra, ya que a diferencia de las demás, estas partículas se sometieron al baño ultrasónico durante 10 minutos en etanol, y luego, se tomaron gotas que fueron depositadas una a una sobre la cinta de carbono, esperando un secado del solvente entre gota y gota.

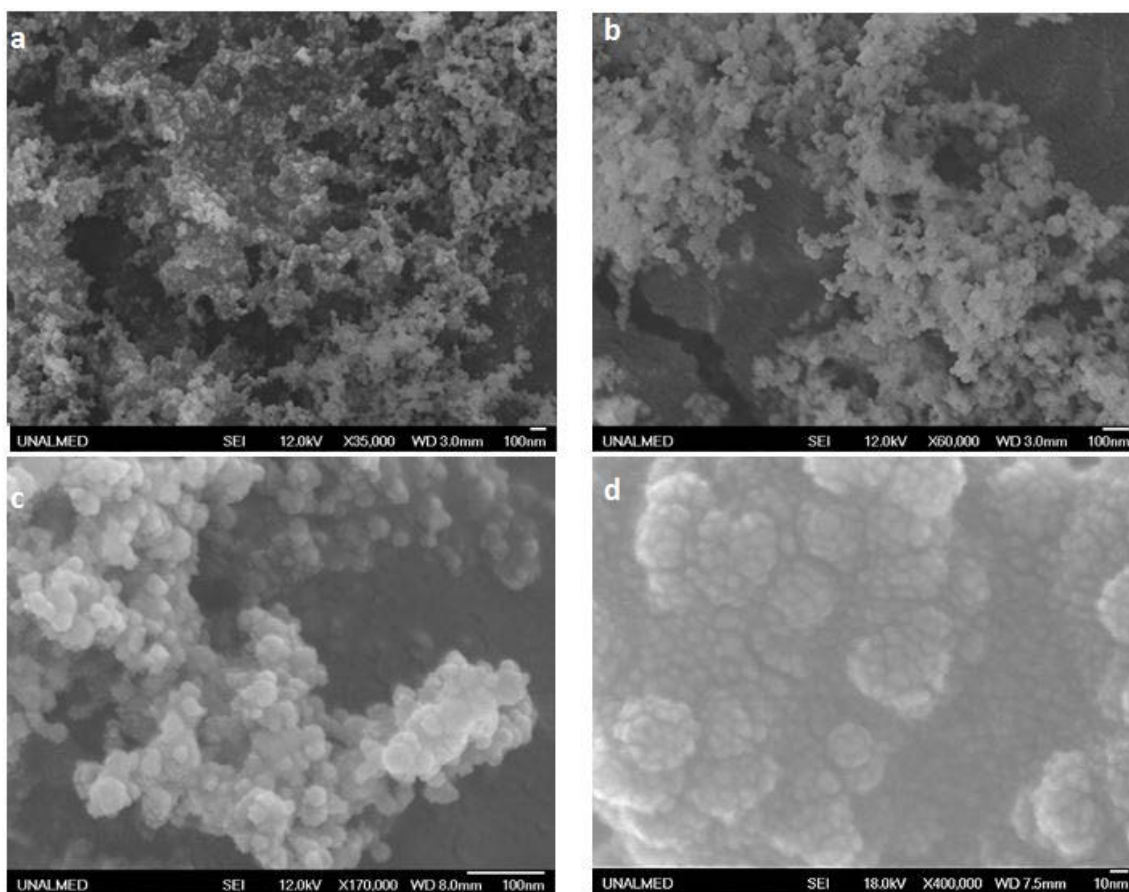


Figura 63. Micrografía SEM para la estructura para las estructuras a. CoAl_2O_4 , b. $\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$, c. $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ d. ZnAl_2O_4 .

4.3.4. Estudio espectroscópico (FTIR, UV-vis)

Para observar la interacción entre las especies químicas presentes en el sistema $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ se utilizó la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. La Figura 64 (a) muestra el espectro infrarrojo entre $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ y la Figura 64 (b) muestra el espectro infrarrojo en el rango de $900\text{-}400\text{cm}^{-1}$.

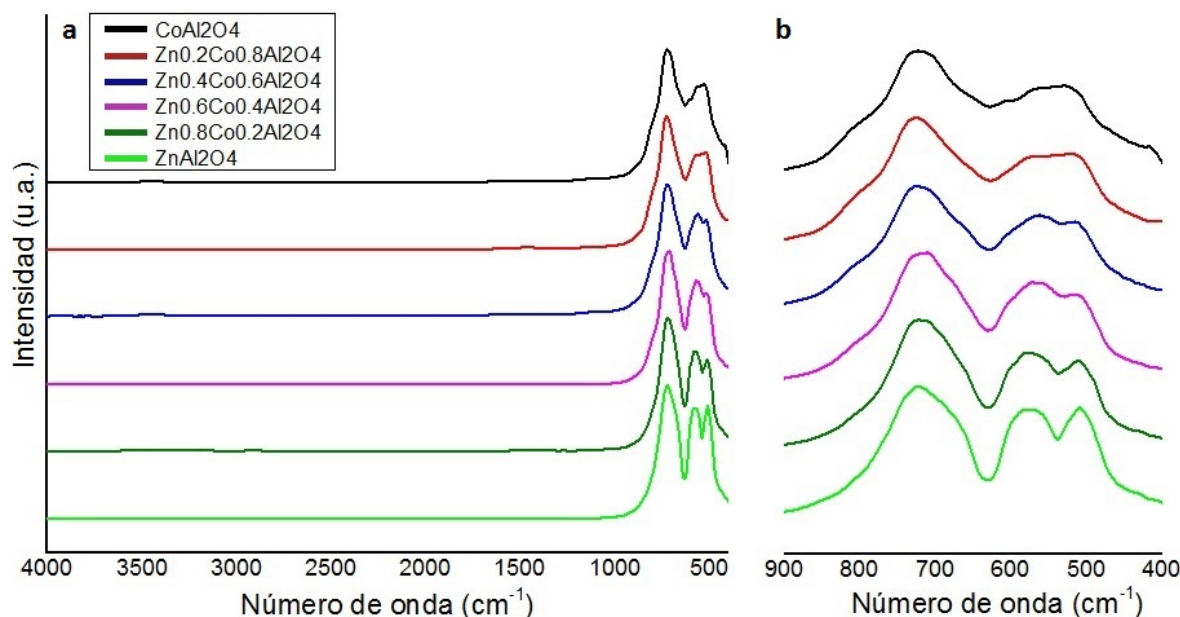


Figura 64. Espectro FT-IR para el sistema $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$.

Las vibraciones pertenecientes a las interacciones de cationes metálicos y oxígeno en la espinela de aluminato se encuentran en el rango de $400\text{-}900\text{cm}^{-1}$. La estructura CoAl_2O_4 posee bandas de absorción en $480\text{-}590\text{cm}^{-1}$ los cuales indican la presencia de frecuencias de estiramiento de Co-O y la banda en el rango de $640\text{-}760\text{cm}^{-1}$ pertenece a vibraciones Al-O con grupos octaédricos AlO_6 , mientras que el hombro en 800cm^{-1} se asocia a vibraciones tetraédricas Al-O (AlO_4); además las interacciones Al-O-Co tienen frecuencias de absorción en el rango de $450 - 800\text{cm}^{-1}$ [36], [63], [70], [80]. Cuando la concentración de cobalto decrece, los compuestos presentan bandas de absorción más fuertes, las cuales se atribuyen a la ocupación de cobalto en los sitios tetraédricos. La estructura CoAl_2O_4 es una espinela normal con un ligero grado de inversión entre Co^{2+} y Al^{3+} , donde los iones de aluminio tienen una preferencia por los sitios octaédricos mientras que los iones de cobalto y zinc prefieren los sitios tetraédricos. Sin embargo, la presencia de una ligera banda asociada a vibraciones tetraédricas de Al-O podrían ser atribuidas a la ligera inversión de la espinela [81]. Con el incremento de la concentración de zinc, se da lugar a la formación de dos bandas

Resultados y Discusión

en los rangos de $490\text{-}530\text{cm}^{-1}$ y $540\text{-}600\text{cm}^{-1}$. Las bandas entre 515 cm^{-1} y 570cm^{-1} aproximadamente, se atribuyen a las vibraciones de Zn-O del grupo ZnO_4 , mientras que la banda cerca de 715cm^{-1} corresponde a vibraciones Al-O. Estas bandas son características de la estructura espinela normal [59], [70], [82].

Con el fin de identificar las bandas presentes en los espectros de cada compuesto se realizó la deconvolución de cada uno de ellos utilizando el software Origin 9.0, los cuales se muestran en la Figura 65. Con la deconvolución se observó la aparición de 7 bandas a las cuales se les atribuyó la vibración de diferentes especies químicas.

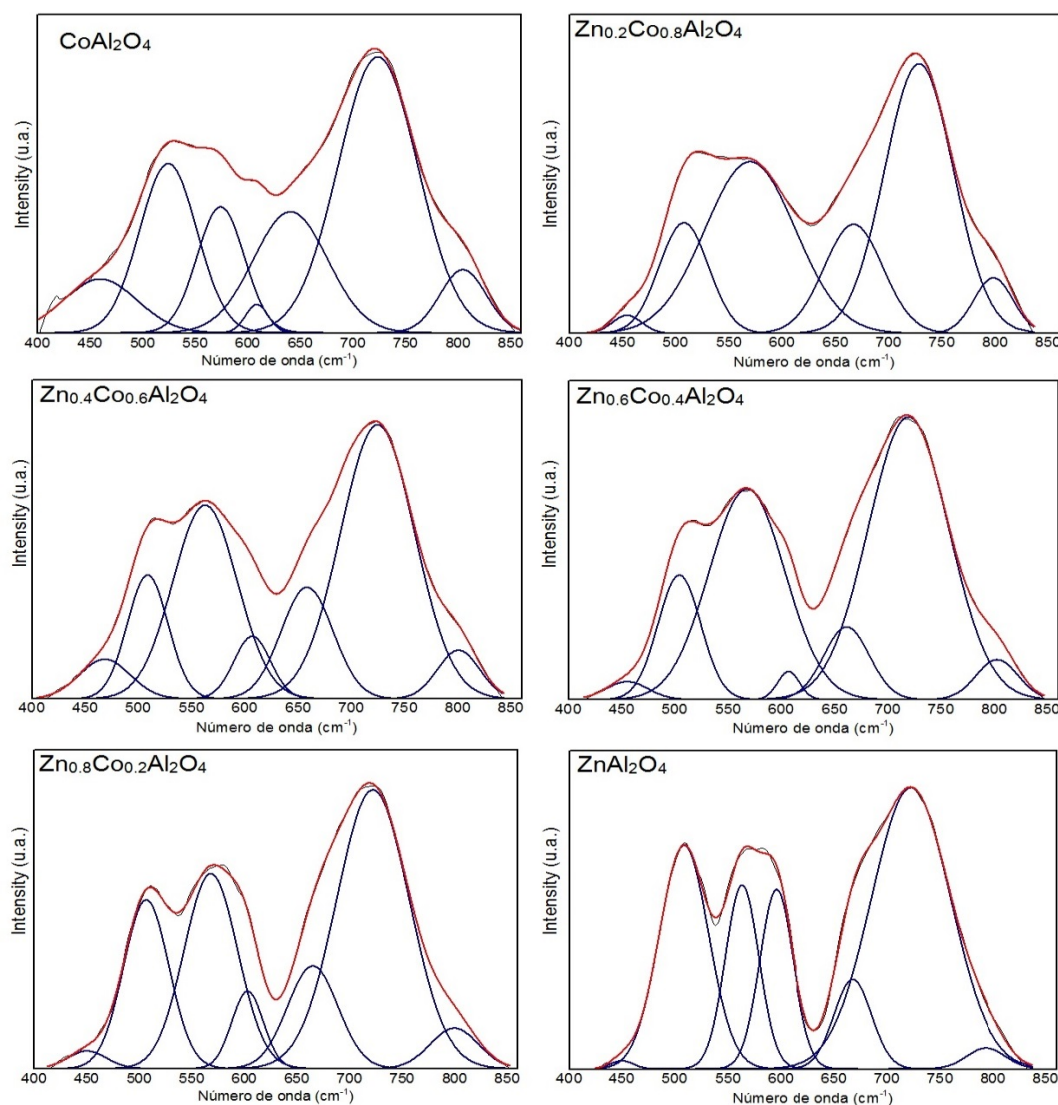


Figura 65. Deconvolución del FT-IR del sistema $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ sin calcinación.

Se observó que la principal banda de interés ubicada en 450 cm^{-1} , tiene un crecimiento a medida que la concentración de cobalto aumenta en el sistema. Esta

banda se debe a vibraciones Al-O_4 que indican la inversión de la espinela a medida que el cobalto ocupa los lugares del zinc. Además de esto, se observa el desplazamiento de una banda ubicada en 620 cm^{-1} aproximadamente, hacia 680 cm^{-1} a medida que la concentración de cobalto disminuye; esta banda representa un aumento de los sitios octaédricos que vibran para AlO_6 , como respuesta inversa a la banda anteriormente mencionada.

Otro comportamiento en el desplazamiento de las bandas que se logra apreciar corresponde al crecimiento de la banda ubicada en $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ para el aluminato de cobalto, la cual se vuelve más intensa y esbelta a medida que se aumenta la concentración de zinc. Esta banda se atribuye principalmente a las vibraciones Zn-O tetraédricas, sin embargo también pueden corresponder a vibraciones octaédricas de AlO_6 .

Luego de realizar un proceso de calcinación a 1200°C con el fin de analizar la estabilidad del compuesto, los espectros FT-IR mostrados en la Figura 66 conservan un patrón similar al visto antes de la calcinación, sin embargo las dos bandas ubicadas entre $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones de los cationes metálicos con el oxígeno, se encuentran definidas en todos los espectros, cosa que no pasaba antes de la calcinación. No obstante con el aumento de las concentraciones del zinc esas bandas se definen más al igual que en el espectro de la Figura 64.

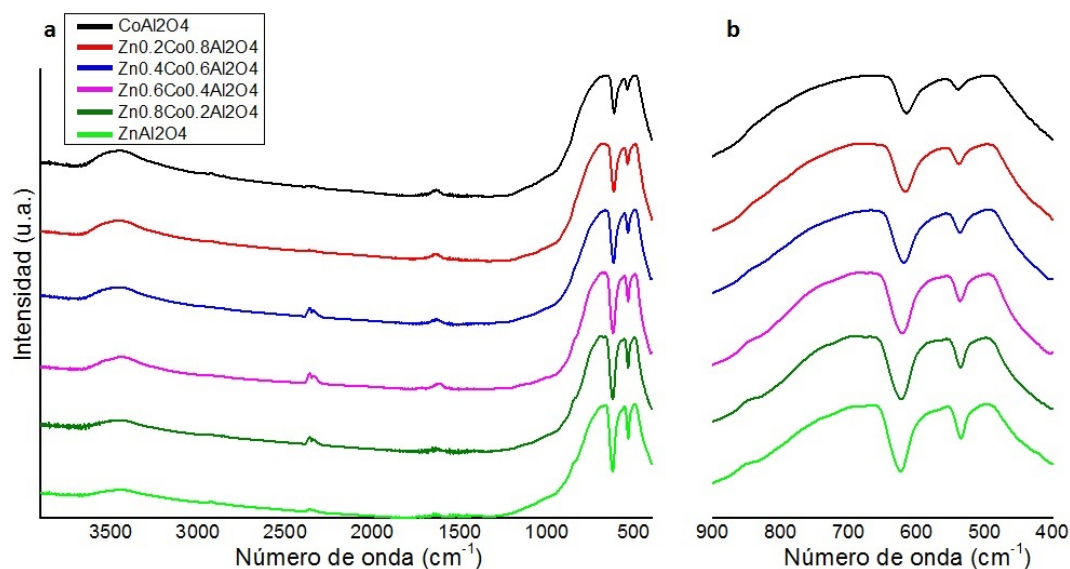


Figura 66. FT-IR para todas las muestras del sistema $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ calcinadas.

Estas diferencias en los espectros FT-IR, y los apreciables cambios del color luego de la calcinación, llevan a la conclusión que los cambios en la coloración se deben

Síntesis de pigmentos cerámicos mediante Pirólisis de aerosol con llama

Resultados y Discusión

a una reacomodación de los cationes metálicos en la estructura espinela, los cuales aún no habían alcanzado una estabilidad estructural. En la Figura 67 se muestra una comparación entre los espectros mencionados antes y después de la calcinación, donde se pueden apreciar mejor los cambios en las bandas de absorción. En las gráficas se observa que la banda ubicada entre 630 cm^{-1} y 800 cm^{-1} aproximadamente, es más pronunciada para los compuestos antes de la calcinación. Como ya se mencionó, ésta banda corresponde a vibraciones octaédricas AlO_6 , por lo cual se puede inferir que luego de la calcinación hubo un cambio entre las posiciones de los cationes en la estructura cristalina, lo cual puede explicar el cambio en la intensidad del color en el pigmento, luego de la calcinación.

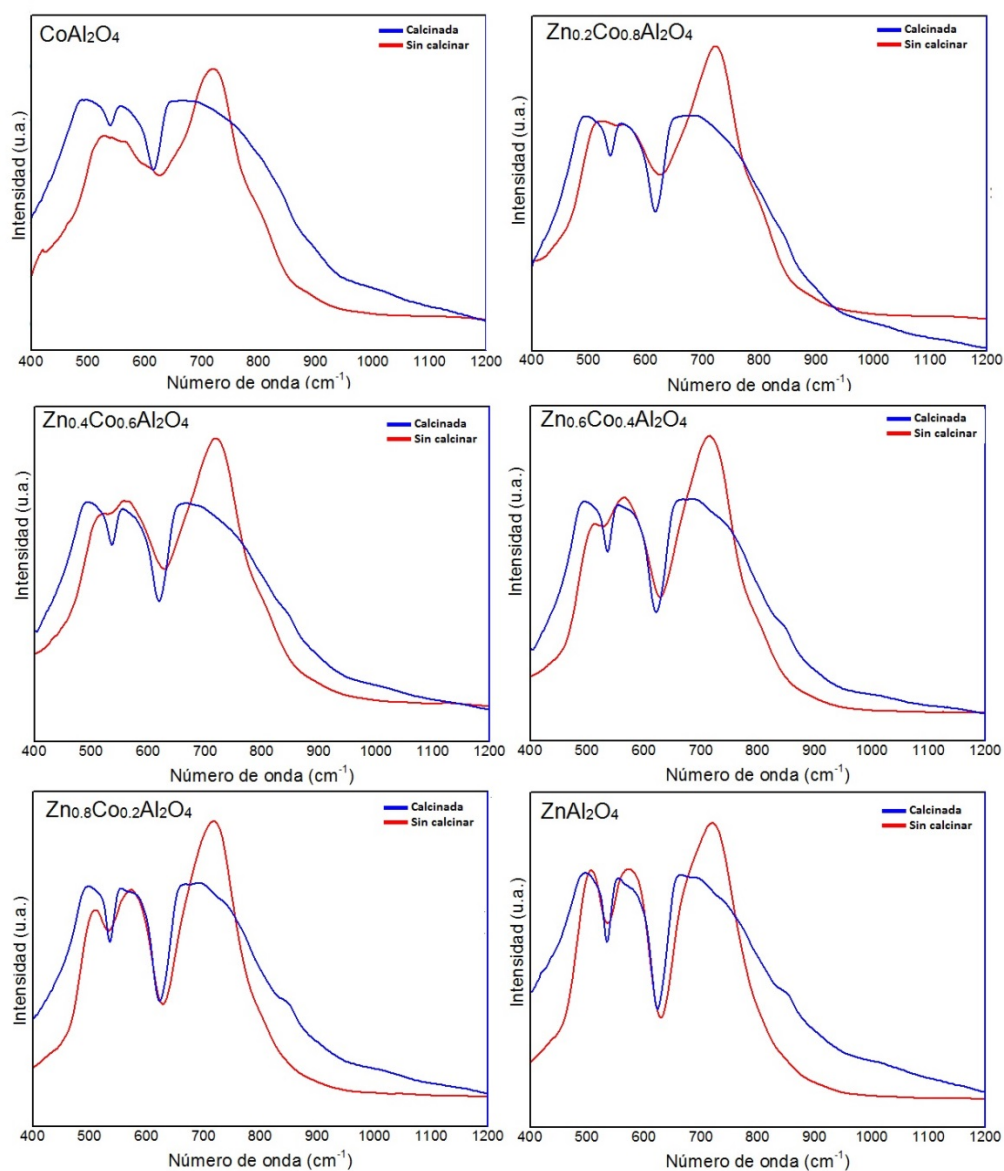


Figura 67. Comparación de graficas FT-IR para el sistema $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ preparadas y calcinadas.

4.3.5. Colorimetría

Los productos de síntesis dieron como resultado cinco pigmentos de coloración azul y uno blanco, los cuales se sometieron a un proceso de calcinación a 1200°C por 6 horas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

El color de los pigmentos y su estabilidad, antes y después de la calcinación, se analizaron mediante colorimetría utilizando las coordenadas $L^*a^*b^*$ de la CIELab mostrados en la Tabla 18. Al mismo tiempo, los colores obtenidos se presentan en la Figura 68 para los pigmentos luego del proceso de síntesis y en la Figura 69 luego del proceso de calcinación.

Tabla 18. Coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$.

Muestras	Preparado				Calcinado			
	L^*	a^*	b^*	ΔE	L^*	a^*	b^*	ΔE
CoAl_2O_4	46.55	1.25	-37.36	59.70	49.51	15.77	-59.35	78.89
$\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$	50.34	1.06	-33.91	60.71	55.36	11.55	-53.71	77.99
$\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$	48.50	-2.64	-26.77	55.46	57.67	8.79	-48.52	75.87
$\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$	57.69	-0.32	-28.97	64.55	73.26	4.60	-39.09	83.17
$\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	60.47	1.08	-29.05	67.10	80.30	5.95	-24.33	84.12
ZnAl_2O_4	89.63	10.17	1.09	90.22	100.90	1.22	-7.81	101.21

La coordenada colorimétrica b^* presentó valores negativos indicativos del color azul, los cuales se hicieron más negativos a medida que la concentración de cobalto incrementó, esto se debe a que el ion Co^{2+} posee enlaces d-d que permiten el desarrollo del color tras los intercambios de electrones entre los enlaces.



Figura 68. Pigmentos cerámicos $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ obtenidos mediante LF-FSP y el método tradicional.

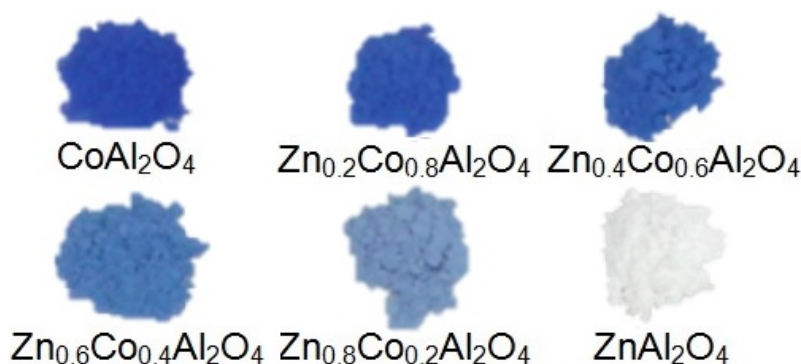


Figura 69. Pigmentos cerámicos $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ obtenidos mediante LF-FSP y calcinado a 1200°C por 6 horas.

Luego de la calcinación, el valor de la coordenada b^* aumentó negativamente, lo cual se refleja en un aumento de la intensidad del color azul. La luminosidad, expresada mediante la coordenada L^* , fue mayor a medida que las concentraciones de zinc aumentaron, lo cual era el comportamiento esperado, sin embargo, luego de la calcinación hubo un aumento de la luminosidad lo cual es un comportamiento inusual, dado que la luminosidad, generalmente, disminuye con el proceso de calcinación.

El aumento en la tonalidad azul y la luminosidad de los pigmentos luego de la calcinación pueden ser resultado de un cambio en la distribución de los cationes metálicos en la estructura cristalina, debido a que la estabilidad total del pigmento no se alcanzó luego del proceso de síntesis. De este modo, la reacomodación estructural genera cambios en la coloración. Estos resultados se pudieron apreciar en los espectros FT-IR con el cambio en las bandas de absorción.

La coordenada a^* inicialmente presentó valores negativos cercanos a 0, sin embargo el pigmento con $x=0.6$ presentó un valor más negativo de a^* , el cual se percibe como un pigmento más verde, no obstante, el color verdoso no permaneció tras el proceso de calcinación. Además de esto, esta coordenada también sufrió un cambio considerable luego de la calcinación, induciendo un poco de color rojo al color inicial, lo cual da como resultado un tono azul rojizo intenso, que destaca muy bien en las coloraciones azules.

Los cambios en las coordenadas colorimétricas, antes y después de la calcinación, con el aumento en las concentraciones de cobalto, se pueden observar más claramente en la Figura 70 donde se muestra el efecto del aumento de la concentración de cobalto sobre la L^* , a^* y b^* antes y después del proceso de calcinación. En la figura se puede ver que la luminosidad para las muestras calcinadas y sin calcinar, disminuye casi de forma lineal a medida que la

concentración de cobalto aumenta. Por otra lado, luego de la calcinación, la coordenada a^* muestra un aumento a medida que la concentración de cobalto aumenta, mientras que antes de la calcinación sus variaciones son pocas, y con valores cercanos a 0. Finalmente, los cambios en la coordenada b^* para valores bajos de cobalto antes y después de la calcinación son pequeños, sin embargo a medida que la concentración aumenta, se marca una mayor diferencia entre sus valores. Además, luego de la calcinación, la diferencia entre el valor de esta coordenada en cada punto también se hace más apreciable [66], [67], [70], [77].

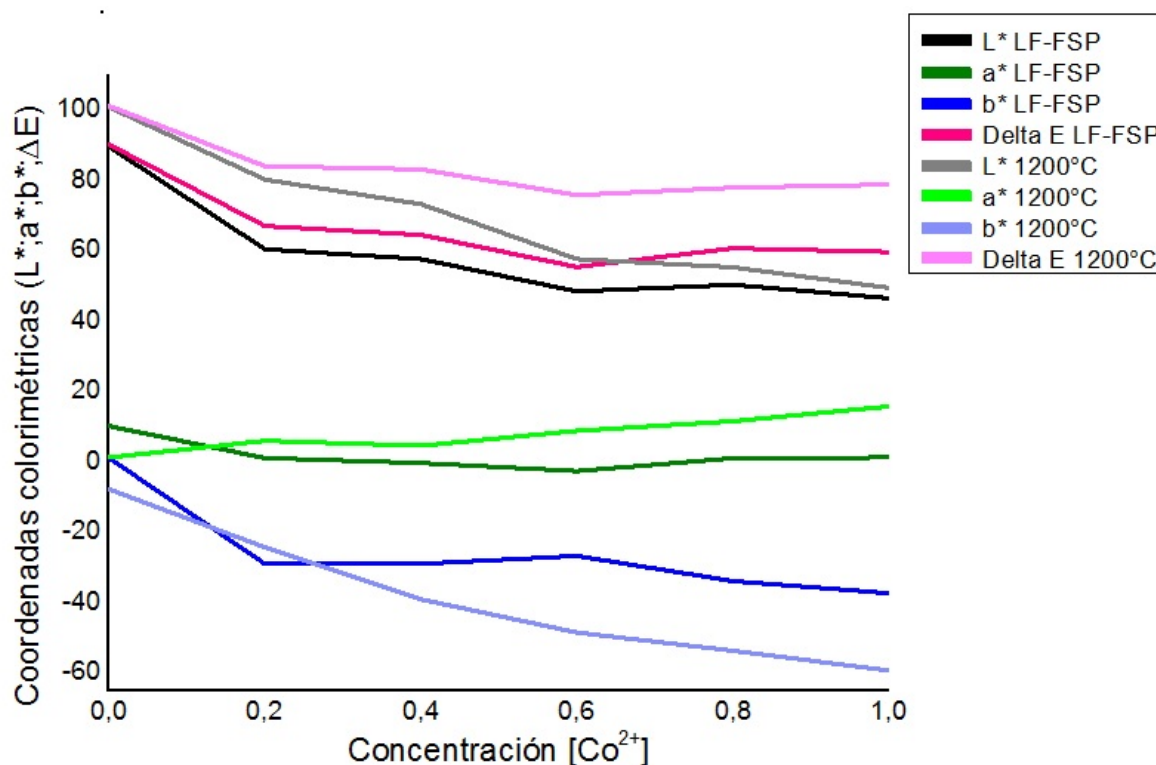
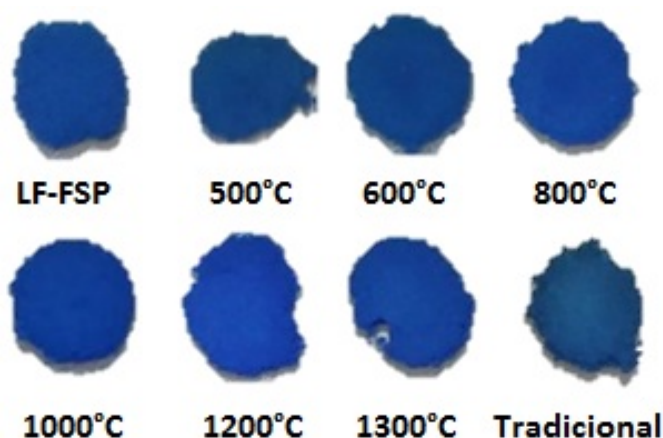


Figura 70. Efecto del aumento de la concentración de cobalto sobre las coordenadas L^* , a^* y b^* .

Por último, con el fin de analizar la estabilidad del color, se escogió la estructura espinela $CoAl_2O_4$ para ser sometida a diferentes temperaturas de calcinación y así observar los cambios en el color a medida que la temperatura aumenta y determinar una temperatura a la cual el color se estabiliza. La Tabla 19 muestra las temperaturas a las cuales se llevó a cabo el tratamiento térmico del pigmento y las coordenadas colorimétricas obtenidas tras este procedimiento, mientras que la Figura 71 muestra la fotografía de los pigmentos calcinados a las diferentes temperaturas.

Tabla 19. Tratamiento térmico del pigmento CoAl_2O_4 .

Temperatura de calcinación	L*	a*	b*
500 C°	41,111	-6,673	-26,613
600 C°	41,088	-4,205	-34,179
800 C°	46,126	1,437	-43,876
1000 C°	46,141	6,449	-49,883
1200 C°	47,150	11,013	-53,480
1300 C°	50,321	5,971	-48,789

**Figura 71.** Proceso de calcinación del pigmento cerámico CoAl_2O_4 .

En la Tabla 19 se observa que a medida que la temperatura de calcinación aumenta hay un cambio en las coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* . La luminosidad del pigmento se incrementa con el aumento de la temperatura, haciendo que el pigmento luzca más brillante. Por otro lado, la coordenada b^* , indicadora del color azul, se hace más negativa debido a que la tonalidad azul se intensificó, mientras que la coordenada a^* pasa de valores negativos (verde) a positivos (rojo) dando una tonalidad azul intensa muy atractiva. También se puede observar que a una temperatura de 1300°C los valores de las coordenadas tonales decrecen a valores similares a los obtenidos a 1200°C, con lo cual se puede decir que 1200°C es una temperatura adecuada para trabajar con el pigmento sin que haya una degradación del color.

4.3.6. Aplicación de los pigmentos cerámicos

Con el fin de identificar la estabilidad de los pigmentos luego de un proceso de esmaltación, se empleó un esmalte bicocción en suspensión obtenido industrialmente. Para esto, se realizó una mezcla de 5% pigmento cerámico (100 mg) y 95% de esmalte (1900 mg), la cual se mezcló hasta tornarse homogénea.

Luego la mezcla se depositó sobre una pasta blanca previamente cocida con ayuda de una brocha y se dejó secar. Finalmente, la pieza se llevó al horno a una temperatura de 1050°C por 2h [83].

En la Figura 72 se observa la fotografía de las piezas esmaltadas con los pigmentos CoCr_2O_4 realizados con el método alternativo de Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida bajo las condiciones de síntesis trabajadas y el pigmento realizado por el método tradicional. En esta figura se puede observar que los pigmentos son estables en el esmalte y que tras el proceso térmico no hay una descomposición del color, lo cual los hace adecuados para aplicación cerámica. Además se observa una buena dispersión del pigmento en el esmalte.

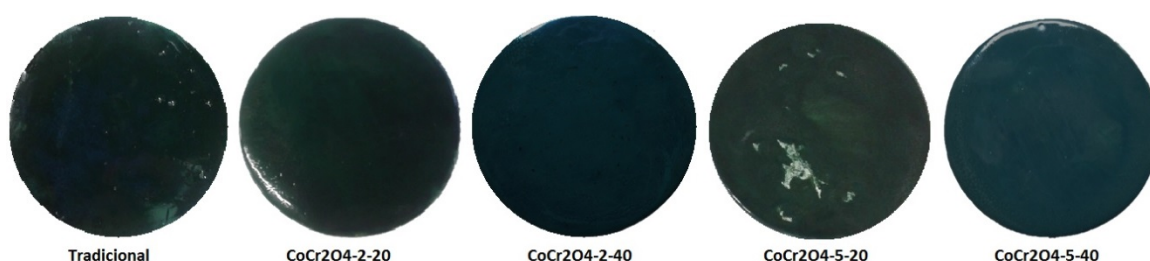


Figura 72. Piezas esmaltadas con el pigmento CoCr_2O_4 sintetizado mediante LF-FSP variando las condiciones de síntesis.

La Figura 73 muestra las piezas esmaltas con los pigmentos del sistema cerámico $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. En la fotografía se observan zonas más claras y oscuras para todas las piezas, pero esto se debe a que el proceso de aplicación no es una capa uniforme sobre toda el área de la pasta cerámica. No obstante, a medida que la concentración de zinc aumenta, la capacidad cubriente del esmalte se reduce y en lugar de generarse un esmalte de color azul claro, se presentan zonas de azul oscuro y zonas blancas, por lo cual se puede decir que a altas concentración de zinc, el pigmento no es adecuado para su aplicación mediante esmaltación con brocha.

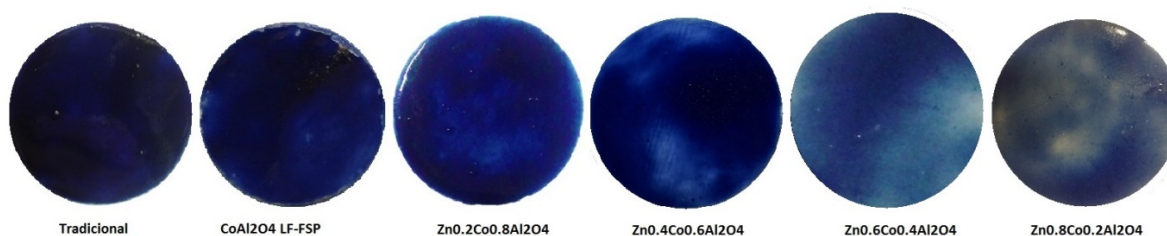


Figura 73. Piezas esmaltadas con $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ sintetizado mediante LF-FSP variando la concentración de zinc y cobalto.

Para los pigmentos CoAl_2O_4 , $\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$, los cuales tienen tamaño de partícula de orden de 27 nm no presentaron problemas en la dispersión en el esmalte, ni se formaron cúmulos de partículas impidiendo el buen desempeño del pigmento, con lo cual se puede afirmar que mediante aplicación con brocha, no se presentan problemas cubrientes de pigmentos de tamaño nanométrico.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones generales

Luego de realizar esta investigación se puede concluir que:

- Se logró la elaboración de los pigmentos basados en cromo ZnCr_2O_4 y CoCr_2O_4 ; y los pigmentos basados en aluminio, CoAl_2O_4 , $\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$ y ZnAl_2O_4 , utilizando el método alternativo Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida, haciendo uso de diferentes montajes experimentales con los cuales se logró identificar la importancia de las condiciones del proceso de síntesis.
- Con la elaboración de los montajes experimentales, se identificó la importancia del direccionamiento de la solución precursora hacia la llama, para garantizar una reacción completa de los precursores, la presión del gas de dispersión para garantizar la formación de gotas y así obtener una morfología esférica y el flujo de combustibles para evitar la deposición de material orgánico sobre las partículas.
- Se logró construir un equipo para la elaboración de partículas cerámicas de morfología esférica, con una alta distribución en el tamaño de partículas, estandarizando condiciones del proceso cruciales para la formación adecuada de los pigmentos como el flujo de combustibles y la presión del gas de dispersión, tras el análisis de los resultados obtenidos para ZnCr_2O_4 y CoCr_2O_4 realizados bajo diferentes condiciones de síntesis.
- Tras comparar los resultados obtenidos con los tres montajes planteados, se puede concluir que la presencia del precipitador electrostático para la colección de las partículas, juega un papel clave para mejorar el rendimiento del material colectado y para la adquisición de partículas sueltas con menores tamaños de partícula.
- Con la aplicación del diseño de experimentos, considerando como factores de diseño la presión del gas de dispersión y la concentración de la solución, se identificó la fuerte influencia de la presión del gas de dispersión sobre las características ópticas de los pigmentos, mientras que el efecto de la

concentración inicial y el efecto combinado de estos factores no tiene una influencia muy marcada sobre dichas características.

- Tras el uso de sales de nitratos y compuestos metalorgánicos como precursores para la síntesis de los pigmentos cerámicos, se puede inferir que los compuestos metalorgánicos proveen mejores resultados al tener menores tiempos de pirólisis, y por tanto el tiempo de formación de las partículas en la zona de reacción es más rápido. Además, se evita la emisión de gases tóxicos como NO_x, tras la descomposición del anión NO₃⁻ de las sales de nitrato.
- Al realizar una comparación entre los compuestos obtenidos por el método tradicional cerámico y el método alternativo de Pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida, se identificó que los pigmentos tradicionales presentan menores factores de reflectancia como consecuencia del tamaño de partícula y de la morfología de los compuestos formados, al presentar morfologías irregulares y tamaños de partícula mayores a los obtenidos por el método alternativo.
- Luego del proceso de esmaltación con brocha, se puede concluir que los pigmentos sintetizados son adecuados para decoración cerámica, ya que los pigmentos se dispersan bien en el esmalte, no reaccionan con la frita durante la esmaltación, no hay cambios drásticos del color y son uniformes.

5.2. Conclusiones particulares

- Se determinó el uso de una llama oxidante, la cual es de gran importancia para generar partículas libres de material orgánico, producido por la combustión incompleta del acetileno con el oxígeno.
- Durante la síntesis de CoCr₂O₄, los amplios rangos en el tamaño de partícula se deben al efecto de las variaciones en las condiciones de operación del proceso, ya que el tiempo de permanencia de las gotas en la llama y el volumen de cada gota fue diferente y como consecuencia la formación de cada partícula sufrió un proceso distinto.
- Del análisis estadístico se pudo determinar que para obtener pigmentos de coloraciones más intensas y brillantes es recomendable utilizar presiones de dispersión bajas, 20 psi, mientras que utilizando presiones de dispersión

altas, 40psi, se obtienen pigmentos de coloración más opaca. Por tanto, en la búsqueda de tonalidades más intensas se puede decir que es recomendable usar presiones de dispersión bajas cuando se trabaja con el método LF-FSP.

- Los resultados de FT-IR de la síntesis del sistema cerámico $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ variando la concentración en $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 revelaron una ligera inversión en la espinela normal tras la presencia de vibraciones Al-O tetraédricos, debido a la sustitución de los iones Zn^{2+} de la estructura gahnita por Co^{2+} .
- Luego de la calcinación de los pigmentos de $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, se dio un fuerte cambio de las coordenadas colorimétricas hacia pigmentos azules con tonalidades más intensas, lo cual pudo ser resultado de un cambio en la distribución de los cationes metálicos en la estructura cristalina, debido a que la estabilidad total del pigmento no se alcanzó luego del proceso de síntesis.
- Los pigmentos con altas concentraciones de zinc en el sistema $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ($0.6, 0.8$) no presentan una coloración uniforme luego del proceso de esmaltación, mostrando zonas de color azul intenso en lugar de un color azul claro uniforme. Por este motivo se concluye que estos pigmentos no son adecuados para decoración cerámica mediante aplicación con brocha.

5.3. Recomendaciones

- Se recomienda la evaluación de la influencia de otros factores del proceso como el flujo de alimentación, la temperatura de la llama y realizar un análisis más amplio de la influencia de la concentración de la solución sobre el tamaño de partícula como variable respuesta.
- Se recomienda la construcción de un precipitador electrostático para la recolección de las partículas cerámicas, ya que este permite obtener partículas más sueltas y con una menor formación de agregados.
- Considerando la reología de los fluidos, se recomienda un estudio más detallado de la formación de gotas en el proceso de formación del aerosol, ya que esto constituye un factor importante para la elaboración de partículas de tamaño uniforme.
- Se recomienda un estudio energético de la aplicación del método Pirólisis de aerosol con llama y acerca del proceso de formación de las partículas.

PRODUCTOS ACADÉMICOS

En esta sesión se presentan los productos académicos realizados durante el desarrollo de esta investigación.

Becas

Beca Jóvenes Investigadores e Innovadores 2012, otorgada por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias, obtenida con el proyecto *“Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Aplicación spray”*

Beca “Convocatoria programa nacional de apoyo a estudiantes de posgrado para el fortalecimiento de la investigación, creación e innovación de la Universidad Nacional de Colombia” otorgada por la Universidad Nacional de Colombia, con el proyecto *“Síntesis de pigmentos cerámicos a partir de cromitas de estructura tipo espinela por métodos no convencionales: pirolisis de aerosol con llama”*

Beca-pasantía Enlazamundos 2013, otorgada por el programa Enlaza Mundos-Sapiencia de la Alcaldía de Medellín, con el proyecto *“Elaboración de pigmentos cerámicos mediante la ruta de síntesis no convencional de Pirolisis de aerosol con llama, (Flame Spray Pirólisis, FSP)”*.

Pasantía

University of Michigan, United States. Department of Materials Science and Engineering. Macromolecular Science and Engineering Center. Septiembre 2012-Enero 2013.

Presentación en eventos

Natalia Betancur Granados, Eongyu Yi, Richard Laine, Oscar Jaime Restrepo Baena. *Synthesis of nanosized $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ spinels obtained by Liquid Feed-Flame Spray Pyrolysis method: ceramic pigments application*. The Minerals, Metals & Materials Society TMS 2015

Natalia Betancur Granados, Eongyu Yi, Richard Laine, Oscar Jaime Restrepo Baena. *Síntesis del pigmento cerámico aluminato de cobalto, $CoAl_2O_4$, mediante el método no convencional de pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida*. Presentación oral Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-

CONAMET/ IBEROMAT/ MATERIA 2014. Santa Fe, Argentina – 21–24 Octubre, 2014

Ana María Muñoz Rojas, Laura Zapata Garcés, David Villegas Castaño, Miguel Yesid Hernández, Natalia Betancur Granados, Oscar Jaime Restrepo Baena. Poster *“Formulación de esmaltes cerámicos transparentes utilizando un diseño factorial”* In Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/ IBEROMAT/ MATERIA 2014. Santa Fe, Argentina – 21–24 Octubre, 2014

Ana María Muñoz Rojas, Laura Zapata Garcés, David Villegas Castaño, Natalia Betancur Granados, Oscar Jaime Restrepo Baena. Poster *“Evaluación del efecto de la temperatura y tiempo de cocción sobre el módulo de rotura de una pasta blanca porosa”* In Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/ IBEROMAT/ MATERIA 2014. Santa Fe, Argentina – 21–24 Octubre, 2014

Edgar Andres Chavarriaga, Natalia Betancur Granados, Juan Fernando Montoya, Oscar Jaime Restrepo Baena, Poster: *“Synthesis and characterization of pigments type spinel CuCr2O4 through the Autocombustion method in solution”* In XI Encontro da SBPMat, Florianopolis-Brazil, September 23rd -27th, 2012.

Publicaciones

Edgar Andrés Chavarriaga, Natalia Betancur Granados, Juan Fernando Montoya, Oscar Jaime Restrepo Baena, Artículo: *“Síntesis y caracterización de pigmentos tipo espinela CuCr2O4 a través del método autocombustión en solución”*. En: Colombia Revista Lasallista De Investigación ISSN: 1794-4449 ed: Ediciones Universidad De Antioquia v.9 fasc.1 p.62 - 69 ,2012

Participación en proyectos de investigación

Semillero de investigación de Colciencias 2013, otorgada por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias, con el proyecto *“Evaluación de pigmentos cerámicos en esmaltes bicocción libres de plomo sobre pastas blancas porosas”*.

“Síntesis de silicatos cálcicos hidráulicamente activos por métodos de combustión y pirólisis de aerosol en llama”. Convocatoria del programa nacional de proyectos para el fortalecimiento de la investigación, la creación y la innovación en posgrados de la Universidad Nacional de Colombia 2013-2015.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Ball, La invención del color, Primera ed. Madrid: Turner, 2003.
- [2] M. Brusatin, Historia de los colores / History of Color, Primera. España: Editorial Paidós, 1987.
- [3] T. Stoyanova, "Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo," Universitat Jaume I de Castellón, 2009.
- [4] F. Fernández, A. Colón, A. Durán, R. Barajas, M. Becerril, J. Llopis, S. . Paje, R. Sáez-Puche, and I. Julian, "The Y2BaCuO5 oxide as green pigment in ceramics," Journal of Alloys and Compounds, vol. 277, no. 3, pp. 750–753, 1998.
- [5] K. J. Sreeram, R. Srinivasan, J. Meena Devi, B. Unni Nair, and T. Ramasami, "Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments," Dyes and Pigments, vol. 75, no. 3, pp. 687–692, 2007.
- [6] T. Stoyanova, J. Carda, and M. Ocaña, "Synthesis by pyrolysis of aerosols and ceramic application of Cr-doped CaYAlO4 red–orange pigments," Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, no. 11, pp. 2193–2198, Aug. 2009.
- [7] A. C. Sutorik, R. M. Laine, J. Marchal, T. Johns, and T. Hinklin, "Mixed-metal oxide particles by Liquid Feed Flame Spray Pyrolysis of oxide precursors in oxygenated solvents," 7220398, 2007.
- [8] T. Stoyanova, M. Ocaña, and J. Carda, "Brown ceramic pigments based on chromium(III)-doped titanite obtained by spray pyrolysis," Dyes and Pigments, vol. 79, no. 3, pp. 265–269, Dec. 2008.
- [9] López-Navarrete, A. . González-Elipe, and M. Ocaña, "Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO2 pigments," Ceramics International, vol. 29, no. 4, pp. 385–392, Jan. 2003.
- [10] J. Azurdia, J. Marchal, P. Shea, H. Sun, X. Q. Pan, R. M. Laine, and A. Arbor, "Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis as a Method of Producing Mixed-Metal Oxide Nanopowders of Potential Interest as Catalytic Materials . Nanopowders along the NiO-Al₂O₃ Tie Line Including," Chemistry of Materials, no. 6, pp. 731–739, 2006.
- [11] A. C. Sutorik, S. S. Neo, D. R. Treadwell, and R. M. Laine, "Synthesis of Ultrafine B"-Alumina powders via Flame Spray Pyrolysis of polymeric precursors," Journal of the American Ceramic Society, vol. 86, no. 1998, pp. 1477–1486, 2000.
- [12] M. Kim and R. M. Laine, "Liquid-feed flame spray pyrolysis (LF-FSP) for combinatorial processing of nanooxide powders along the (ZrO₂)_{1-x}(Al₂O₃)_x tie-line . Phase segregation and the formation of core-shell nanoparticles," Ceramic processing Research, vol. 8, no. 2, pp. 129–136, 2007.

Referencias

- [13] K. Nassau, "Chapter 1 Fundamentals of color science," vol. 1, pp. 1–30, 1998.
- [14] P. Capilla, J. M. Artigas, and J. Pujol, Fundamentos de colorimetría. Valencia: Universitat de València, 2002.
- [15] J. M. Artigas, P. Capilla, and J. Pujol, Tecnología del color. Valencia: Universitat de València, 2002.
- [16] B. Hill, T. Roger, and F. W. Vorhagen, "Comparative Analysis of the Quantization of Color Spaces on the Basis of the CIELAB Color-Difference Formula," ACM Transactions on Graphics Journal, vol. 16, no. 2, pp. 109–154, 1997.
- [17] A. Palet, Tratado de la Pintura: Color, Pigmentos y Ensayo. Barcelona: Edicions Universitat Barcelona, 2002.
- [18] G. Monrós, J. Badenes, A. García, and M. Á. Tena, El color de la ceramica/ The Color of the Ceramic: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria ceramica. Castellón: Universitat Jaume I, 2003.
- [19] I. Nebot Díaz, "Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela $M_2Al_2O_4$, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica.," Universitat Jaume I, Castellón, 2001.
- [20] L. Gracia, a. Beltrán, J. Andrés, R. Franco, and J. Recio, "Quantum-mechanical simulation of $MgAl_2O_4$ under high pressure," Physical Review B, vol. 66, no. 22, p. 224114, Dec. 2002.
- [21] C. Klein and C. Hurlbut, Manual de mineralogía de Dana, Cuarta. Barcelona: Reverté S.A., 1997.
- [22] A. F. Wells, Química inorganica estructural. España: Reverte S.A., 1978.
- [23] J. Calbo, "Desarrollo de ecopigmentos negros de espinela dopada alternativos a los ferritos tradicionales mediante presión y procesados sol-gel," Universitat Jaume I de Castelló, 2003.
- [24] G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, and J. Alarcon, "Unconventional methods of obtaining ceramic pigments from gels," no. 7, pp. 119–125.
- [25] J. K. Kar, R. Stevens, and C. R. Bowen, "Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application," Journal of Alloys and Compounds, vol. 461, no. 1–2, pp. 77–84, Aug. 2008.
- [26] T. Stoyanova, F. Matteucci, A. Costa, M. Dondi, and J. Carda, "Ceramic pigments with sphene structure obtained by both spray- and freeze-drying techniques," Powder Technology, vol. 193, no. 1, pp. 1–5, Jul. 2009.

Referencias

- [27] A. Costa, F. Matteucci, M. Dondi, I. Zama, S. Albonetti, and G. Baldi, "Heterocoagulation-spray drying process for the inclusion of ceramic pigments," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 1, pp. 169–176, Jan. 2008.
- [28] L. J. Jaramillo Nieves, "Síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos tipo espinela $Zn_{1-x}Fe_xCr_2O_4$ por los métodos de molienda de alta energía y coprecipitación asistida por ultrasonido," Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [29] O. J. Restrepo Baena and E. R. Baena Murillo, "Synthesis of spinels by thermal spray flame," TMS Annual Meeting, 2010.
- [30] S. E. Pratsinis, "Flame synthesis of nanosize particles: Precise control of particle size," *Journal of Aerosol Science*, vol. 27, no. 96, pp. S153–S154, Sep. 1996.
- [31] V. S. Buddhiraju and V. Runkana, "Simulation of nanoparticle synthesis in an aerosol flame reactor using a coupled flame dynamics–monodisperse population balance model," *Journal of Aerosol Science*, vol. 43, no. 1, pp. 1–13, Jan. 2012.
- [32] R. Strobel, A. Baiker, and S. E. Pratsinis, "Aerosol flame synthesis of catalysts," *Advanced Powder Technology*, vol. 17, no. 5, pp. 457–480, Aug. 2006.
- [33] H. Chang, J.-H. Park, and H. D. Jang, "Flame synthesis of silica nanoparticles by adopting two-fluid nozzle spray," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 313–314, pp. 140–144, Feb. 2008.
- [34] R. M. Laine, J. C. Marchal, H. P. Sun, and X. Q. Pan, "Nano- α - Al_2O_3 by liquid-feed flame spray pyrolysis," *Nature materials*, vol. 5, no. 9, pp. 710–2, Sep. 2006.
- [35] M. Sokolowski, A. Sokolowska, A. Michalski, and B. Gokieli, "The 'In-flame-reaction' method for Al_2O_3 aerosol formation," *Journal of Aerosol Science*, vol. 8, no. 1946, 1977.
- [36] J. Azurdia, J. Marchal, and R. M. Laine, "Synthesis and Characterization of Mixed-Metal Oxide Nanopowders Along the CoO_x - Al_2O_3 Tie Line Using Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 9, pp. 2749–2756, Jun. 2006.
- [37] R. M. Laine, C. R. Bickmore, D. R. Treadwell, and F. Waldner, "Ultrafine metal oxide powders by Flame Spray Pyrolysis," 5958361, 1999.
- [38] R. M. Laine, S. C. Rand, T. Hinklin, and G. Williams, "Ultrafine powders and their use as lasing media," 6656588 B1, 2003.
- [39] T. Stoyanova, F. Matteucci, A. Costa, M. Dondi, M. Ocaña, and J. Carda, "Synthesis of Cr-doped $CaTiSiO_5$ ceramic pigments by spray drying," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 4, pp. 918–924, Apr. 2009.

Referencias

- [40] T. Stoyanova, J. Carda, and M. Ocaña, "Synthesis by pyrolysis of aerosols and ceramic application of Cr-doped CaYAlO₄ red – orange pigments," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 2193–2198, 2009.
- [41] C. Baker, W. Kim, J. Sanghera, R. Goswami, G. Villalobos, B. Sadowski, and I. Aggarwal, "Flame spray synthesis of Lu₂O₃ nanoparticles," *Materials Letters*, vol. 66, no. 1, pp. 132–134, Jan. 2012.
- [42] A. C. Sutorik, S. S. Neo, D. R. Treadwell, and R. M. Laine, "Synthesis of Ultrafine B"-Alumina via Flame Spray Pyrolysis of polymeric precursors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 1998, pp. 1477–1486, 2000.
- [43] M. Kim, "Mixed-metal oxide nanopowders by Liquid-feed Flame Spray Pyrolysis (LF-FSP): Synthesis and processing of core-shell nanoparticles," 2008.
- [44] R. Mueller, L. Mädler, and S. E. Pratsinis, "Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis," *Chemical Engineering Science*, vol. 58, no. 10, pp. 1969–1976, May 2003.
- [45] L. Mädler, "Liquid-fed Aerosol Reactors for One-step Synthesis of Nano-structured Particles †," *Kona*, vol. 22, no. 22, pp. 107–120, 2004.
- [46] T. Sahm, L. Mädler, A. Gurlo, N. Barsan, S. E. Pratsinis, and U. Weimar, "Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 98, no. 2–3, pp. 148–153, Mar. 2004.
- [47] L. L. Campbell, *Oxy-acetylene Welding Manual*, Primera ed. London, 1919.
- [48] T. Hinklin, B. Toury, C. Gervais, F. Babonneau, J. J. Gislason, R. W. Morton, and R. M. Laine, "Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis of Metalloorganic and Inorganic Alumina Sources in the Production of Nanoalumina Powders," no. 12, pp. 21–30, 2004.
- [49] H. Vera Diaz, "Fabricación de películas delgadas de ZnS por la técnica MOCVD," Instituto Politécnico Nacional de México, 2010.
- [50] P. Molina, P. Barbeito, and G. Alabart, "Preparación de precursores metalorgánico anhídridos y su uso para la deposición y crecimiento de capas y cintas superconductoras," 2259919, 2006.
- [51] J. Wisniak, "Louis-Nicolas Vauquelin," *Revista CENIC Ciencias Químicas*, vol. 34, pp. 47–54, 2003.
- [52] B. C. Melot, J. E. Drewes, and R. Seshadri, "Magnetic phase evolution in the spinel compounds Zn_{1-x}," 2009.
- [53] A. Lennartson, "The colours of chromium," *Nature Chemistry*, vol. 6, no. 10, p. 942, 2014.

Referencias

- [54] S. Funahashi, Y. Morii, and H. R. Chisl, "Two-dimensional neutron diffraction of YFe_2O_4 and CoCr_2O_4 ," *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 8, pp. 4114–4116, 1987.
- [55] I. Esparza, "Solid State Reactions in Cr_2O_3 -ZnO Nanoparticles Synthesized by Triethanolamine Chemical Precipitation," *Materials Sciences and Applications*, vol. 02, no. 11, pp. 1584–1592, 2011.
- [56] Z. . Marinkovic, L. Mancic, R. Maric, and O. Milosevic, "Preparation of nanostructured Zn – Cr – O spinel powders by ultrasonic spray pyrolysis," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 2051–2055, 2001.
- [57] A. Fernández Osorio, E. Pineda Villanueva, and J. Chávez Fernández, "Synthesis of nanosized $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels: New pink ceramic pigments," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 2, pp. 445–452, Feb. 2012.
- [58] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, S. Narayanan, L. J. Kennedy, and S. Ramakrishna, "Catalytic properties of nanosized zinc aluminates prepared by green process using *Opuntia dillenii* haw plant extract," *Chinese Journal of catalysis*, vol. 34, no. 10, pp. 1951–1958, 2013.
- [59] F. Davar and M. Salavati-niasari, "Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol–gel method using new precursor," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 5, pp. 2487–2492, 2011.
- [60] L. Gama, M. A. Ribeiro, B. S. Barros, R. H. A. Kiminami, I. T. Weber, and A. Costa, "Synthesis and characterization of the NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinels by the polymeric precursors method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483, pp. 453–455, 2009.
- [61] X. Duan, M. Pan, F. Yu, and D. Yuan, "Synthesis , structure and optical properties of CoAl_2O_4 spinel nanocrystals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 3, pp. 1079–1083, 2011.
- [62] M. Zayat and D. Levy, "Blue CoAl_2O_4 Particles Prepared by the Sol - Gel and Citrate - Gel Methods," vol. 7, no. 11, pp. 2763–2769, 2000.
- [63] Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, and W. Zhong, "Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl_2O_4 pigment," *Materials Letters*, vol. 55, no. August, pp. 281–284, 2002.
- [64] M. Llusar, A. Fore, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, and G. Monro, "Colour analysis of some cobalt-based blue pigments," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1121–1130, 2001.
- [65] G. Y. Lee, K. H. Ryu, H. G. Kim, and Y. Y. Kim, "The Preparation of Blue CoAl_2O_4 Powders by the Malonate Method : The Effect of the Amount of Malonic Acid Used , the Formation Pathway of CoAl_2O_4 Crystallites and the Characteristics of the Prepared Powders," *Korean Chem. Soc*, vol. 30, no. 2, pp. 0–4, 2009.

Referencias

- [66] X. Duan, M. Pan, F. Yu, and D. Yuan, "Synthesis , structure and optical properties of CoAl_2O_4 spinel nanocrystals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 3, pp. 1079–1083, 2011.
- [67] A. Fernández Osorio, E. Pineda Villanueva, and J. Chávez Fernández, "Synthesis of nanosized $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels: New pink ceramic pigments," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, pp. 445–452, 2012.
- [68] J. Popovic, E. Tkalec, B. Grzeta, S. Kurajica, and B. Rakvin, "Inverse spinel structure of Co-doped gahnite," *American Mineralogist*, vol. 94, no. 5–6, pp. 771–776, May 2009.
- [69] N. Gurbuz, E. Coskun, and E. Ozel, "Processing Research The production of Ni and co-gahnite pigments using ZnO powder produced from metal slags," vol. 11, no. 2, pp. 184–190, 2010.
- [70] L. De Souza, J. Zamian, G. Darochafilho, L. Soledade, I. Dossantos, A. Souza, T. Scheller, R. Angelica, and C. Dacosta, "Blue pigments based on $\text{CoZn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method," *Dyes and Pigments*, vol. 81, no. 3, pp. 187–192, Jun. 2009.
- [71] M. Gaudon, a Apeceixborde, M. Ménétrier, a Le Nestour, and a Demourgues, "Synthesis temperature effect on the structural features and optical absorption of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ oxides.," *Inorganic chemistry*, vol. 48, no. 19, pp. 9085–91, Oct. 2009.
- [72] W. Walerczyk, M. Zawadzki, and H. Grabowska, "Glycothermal Synthesis and Catalytic Properties of Nanosized $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) Spinel in Phenol Methylation," *Catalysis Letters*, vol. 141, no. 4, pp. 592–601, Jan. 2011.
- [73] X. Duan, D. Yuan, and F. Yu, "Cation Distribution in Co-Doped ZnAl_2O_4 Nanoparticles Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and ^{27}Al Solid-State NMR Spectroscopy," vol. 50, pp. 5460–5467, 2011.
- [74] P. M. . Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, and G. Baldi, "Colour performance of ceramic nano-pigments," *Dyes and Pigments*, vol. 80, no. 2, pp. 226–232, Feb. 2009.
- [75] D. 2974-00, "Standard Test Methods for Moisture , Ash , and Organic Matter of Peat and Other." pp. 6–9.
- [76] J. Popovic, E. Tkalec, B. Grzeta, S. Kurajica, and B. Rakvin, "Inverse spinel structure of Co-doped gahnite," *American Mineralogist*, vol. 94, no. 5–6, pp. 771–776, May 2009.
- [77] M. Ardit, G. Cruciani, and M. Dondi, "Structural relaxation in tetrahedrally coordinated Co^{2+} along the gahnite-Co-aluminate spinel solid solution," *American Mineralogist*, vol. 97, no. 2011, pp. 1394–1401, 2012.

Referencias

- [78] S. V. Bangale, S. M. Khetre, and S. R. Bamane, "Synthesis , characterization and hydrophilic properties of nanocrystalline ZnCo₂O₄ oxide by combustion route," *Der Chemica Sinica*, vol. 2, no. 4, pp. 303–311, 2011.
- [79] L. J. Alvarez, P. Bosch, and M. A. Valenzuela, "Molecular dynamics studies of ZnAl₂O₄ spinel," *Catalysis Letters*, vol. 22, pp. 361–372, 1993.
- [80] F. Meyer, R. Hempelmann, and M. Veith, "Microemulsion mediated sol – gel synthesis of nano-scaled MAI₂O₄ (M=Co,Ni,Cu) spinels from single-source heterobimetallic alkoxide precursors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 4, pp. 1755–1763, 1999.
- [81] T. Suzuki, H. Nagai, M. Nohara, and H. Takagi, "Melting of antiferromagnetic ordering in spinel oxide CoAl₂O₄," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 14, p. 145265, Apr. 2007.
- [82] M. Kim, S. Lai, and R. M. Laine, "Combinatorial Nanopowder Synthesis Along the ZnO-Al₂O₃ Tie Line Using Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 10, pp. 3308–3318, Oct. 2011.
- [83] E. A. Chavarraiga Miranda, "Obtención de pigmentos cerámicos tipo espinela Zn_xCu_{1-x}Cr₂O₄, a partir de los métodos alternativos: reacción de combustión en solución y reacción en microemulsión," Universidad Nacional de Colombia, 2013.